

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO
SUPPORTADAS EM PENEIRAS MOLECULARES
MESOPOROSAS PARA A SÍNTESE DE FISCHER-
TROPSCH**

Andréia Soares Zola

Engenheiro Químico, UEM, 2003.

Mestre em Engenharia Química, M. Sc., UEM, 2006.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Tese de Doutorado submetida à
Universidade Estadual de Maringá
para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química, na área de
concentração de Desenvolvimento de
Processos.

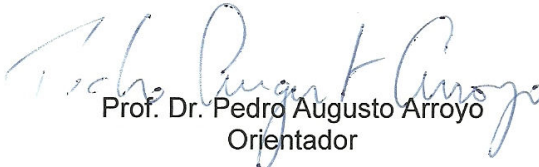
Maringá – PR - Brasil


Janeiro de 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Andréia Soares Zola perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 31 de janeiro de 2011.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador


Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Membro


Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Membro


Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Membro


Profª Drª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Z86s Zola, Andreia Soares
Síntese de nanopartículas de Cobalto suportadas em peneiras moleculares mesoporosas para a Síntese de Fischer-Tropsch / Andreia Soares Zola. -- Maringá, 2012.
159 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências da Exatas, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

1. Síntese de Fischer-Tropsch. 2. Nanopartículas. 3. Cobalto. 4. MCM-41. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed. 660.2969

AHS-000625

Aos meus pais, Rosa e Alain

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio incondicional;

Ao meu noivo, Anderson, por todo amor, paciência, apoio e compreensão, sempre;

Ao professor orientador Pedro Augusto Arroyo, pela dedicação, orientação e amizade;

Ao meu irmão Rafael, pela amizade e ajuda em vários momentos;

Aos professores Maria Angélica S. D. de Barros e Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, pela assessoria em diversas ocasiões;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química que me auxiliaram neste trabalho, em especial a Clarice, Valmir, Marilene, Lauro e Luíza.

Ao professor José Maria Correa Bueno, da UFSCar, pelos vários conselhos, agindo muitas vezes como um "co-orientador informal";

Aos alunos da UFSCar: Wellington, Adriana, Cícero, Renata Bessa, Paulo e Vanessa, pelos auxílios durante as análises de XANES, companhias sempre agradáveis em congressos e auxílios durante as análises dos resultados. Em especial, à Renata Uema e Débora Meira, que junto comigo formaram o "trio-nano", me ajudando e me fazendo companhia durante os períodos de síntese de nanopartículas no LNLS;

Ao pessoal do LNLS: Fábio, Simone, Daniela Coelho, Marcos, Flávio, Jefferson e Paulo, por toda a ajuda durante as sínteses de nanopartículas e análises de XANES e MET. Em especial, à Daniela Zanchet, pela confiança e orientação em diversos momentos;

Ao professor Ivair dos Santos, do Departamento de Física da UEM, por ceder o equipamento para as análises de DRX, e seu aluno Otávio, por todo o auxílio durante a realização das medidas;

Aos colegas de laboratório: Tatiana, Edmilson, Jorge, Gisele, Artur, Léo, Alexandre, Seiji, Rafa, Élen, Jana, Camila, Luiz, Fabi, Bruno e Camila Egashira, pelos momentos de descontração e amizade que sempre levarei comigo;

Ao engenheiro Adriano do Couto Fraga, pela realização dos testes reacionais no CENPES/PETROBRAS, e por toda a colaboração durante a análise dos resultados;

Aos amigos pelo apoio e compreensão;

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro;

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*Trago dentro do meu coração,
Como num cofre que se não pode fechar de cheio,
Todos os lugares onde estive,
Todos os portos a que cheguei,
Todas as paisagens que vi através de janelas ou vigias,
Ou de tombadilhos, sonhando,
E tudo isso, que é tanto, é pouco para o que eu quero*

...

(Trecho de "Passagem das Horas", de Álvaro de Campos – Fernando Pessoa)

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO SUPORTADAS EM PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Autora: Andréia Soares Zola

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900, Maringá-PR-Brasil, defendida em 31 de janeiro de 2011.

RESUMO

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) consiste na hidrogenação do monóxido de carbono utilizando-se catalisadores metálicos. Para a obtenção de produtos na faixa do diesel, o metal mais utilizado é o cobalto. Além disso, para uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, os catalisadores devem apresentar uma boa dispersão metálica. Catalisadores em escala nanométrica e suportados em peneiras moleculares mesoporosas poderiam resultar uma boa dispersão metálica, além de direcionar a formação de produtos com cadeias maiores.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a preparação e a avaliação de nanopartículas de cobalto (Co-NPs) na SFT. A incorporação das nanopartículas em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 foi realizada em diferentes momentos da síntese e por impregnação incipiente. Foram preparadas amostras adicionando-se o precursor metálico durante a síntese da MCM-41, sobre sílica não-porosa, sobre os suportes silanizados e pelo método de impregnação úmida para comparação.

Inicialmente, foram preparadas Co-NPs por três métodos descritos na literatura: decomposição de organometálico, método poliól e redução por borohidreto. Optou-se pela utilização das nanopartículas preparadas pela decomposição de organometálico, que apresentou uma distribuição de tamanho mais estreita.

A análise de DRX indicou a predominância de Co_3O_4 nas amostras preparadas por impregnação úmida e a diminuição da organização dos canais quando se adicionou o precursor durante a síntese e após a silanização do suporte. As isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 das amostras mostrou que a incorporação de cobalto leva a

um pequeno bloqueio dos poros. A análise de RTP mostrou que o processo de silanização não antecipa o processo de redução, sugerindo que as amostras preparadas possuem uma forte interação metal-suporte. A análise de DTP/H₂ mostrou que apenas a amostra Co/SiO₂ apresentou predominância de espécies ligadas menos fortemente ao suporte. A análise de DRS indicou a predominância de óxidos de cobalto nas amostras preparadas por impregnação úmida e uma pequena oxidação nas amostras preparadas por impregnação de Co-NPs. Desta forma, há a hipótese de formação de silicatos durante as análises de RTP e DTP, devido à presença de umidade na linha de gases ou nas próprias amostras. As amostras preparadas pela adição de cobalto durante a síntese da MCM-41 apresentaram apenas picos referentes ao silicato de cobalto.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução mostrou a presença de partículas de cobalto pequenas, de aproximadamente 2 nm, provavelmente formadas devido ao tamanho reduzido dos poros do suporte. A análise de Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES) indicou uma predominância de Co₃O₄ em todas as amostras preparadas por impregnação. As curvas mostraram que a transição entre Co₃O₄ e CoO nas amostras preparadas sobre MCM-41 se dá de maneira muito lenta, indicando uma forte interação metal-suporte e concordando com os resultados anteriores. As amostras preparadas sobre sílica não porosa, por sua vez, apresentaram espécies com menores interações.

Na avaliação dos catalisadores frente à SFT, as amostras preparadas por impregnação úmida apresentaram maiores valores de conversão global de CO. Em especial, as amostras Co/MCM-41 e Co/SiO₂(sil) apresentaram os melhores resultados, indicando que a diminuição da porosidade da MCM-41 após a silanização é um fator importante em relação ao seu desempenho na reação. A distribuição de produtos da amostra Co/SiO₂ foi muito semelhante à do catalisador padrão, otimizado para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Os valores do fator de crescimento da cadeia (α) das amostras impregnadas estiveram entre 0,72-0,83. Os resultados podem ser relacionados à porcentagem de espécies Coⁿ⁺, composta por óxidos com interação maior com o suporte, reduzíveis entre 400-500 °C. A conversão de CO diminuiu de maneira linear com o aumento destas espécies, enquanto o valor de α aumenta exponencialmente com a porcentagem de espécies Coⁿ⁺. Estes resultados indicam que o bom desempenho de um catalisador para a SFT depende de vários fatores interligados, e que a escolha do suporte parece ser o fator mais importante na preparação e otimização de catalisadores para a SFT.

**SYNTHESIS OF COBALT NANOPARTICLES SUPPORTED ON
MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES FOR FISCHER-TROPSCH
SYNTHESIS**

Author: Andréia Soares Zola

Supervisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900, Maringá-PR-Brazil, presented in January, 31th 2011.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is the hydrogenation of carbon monoxide carbon using metal catalysts. To obtain products in the range of diesel, the most used metal is cobalt. Besides addition to a higher selectivity to long chain hydrocarbons, the catalysts should provide a good metallic dispersion. In this sense, nano catalysts supported on molecular sieves mesoporous could offer a good metal dispersion, and direct the formation of products with longer chains.

Thus, this work aimed at preparation and evaluation of cobalt nanoparticles (Co-NPs) in the FTS. For this, the incorporation of nanoparticles into MCM-41 mesoporous molecular sieves was performed at different times of synthesis and by incipient wetness impregnation. Also samples were prepared by adding the metal precursor during the synthesis of porous matrix, on non-porous silica and by the wet impregnation method for comparison. Samples were prepared, too, with the silylated supports.

Initially, cobalt nanoparticles were prepared by three methods in the literature: decomposition of organometallic, polyol and borohydride reduction. We opted for the use of nanoparticles prepared by decomposition of organometallic, which showed a narrower size distribution.

The X-ray diffraction indicated the predominance of Co_3O_4 in samples prepared by wet impregnation and suggested a reduction in the organization of mesoporous channels when the precursor is added during MCM-41 synthesis and after the silanization of the support. The N_2 adsorption/desorption isotherms of MCM-41 samples showed that the incorporation of cobalt leads to a small pore blockage.

Analysis of Temperature Programmed Reduction (TPR) showed that the process of silanization does not anticipate the reduction process, suggesting that these samples have a strong metal-support interaction. Analysis of Temperature Programmed Desorption showed that only the samples prepared by wet impregnation on silica showed predominance of species less strongly linked to the support. DRS analysis showed the predominance of cobalt oxides in the samples prepared by wet impregnation and a little oxidation in the samples prepared by incipient wetness impregnation of Co-NPs. Thus, there is the possibility of formation of silicates during the analysis of RTP and DTP, due to the presence of moisture in the gas line or the samples themselves. The samples prepared by the addition of cobalt during the synthesis of MCM-41 showed only peaks associated with cobalt silicate.

The High Resolution Transmission Electron Microscopy showed the presence of small particles of cobalt, from about 2 nm, probably formed due to the reduced size of the pores of the support. Analysis of X-rays Absorption Spectroscopy (TPR/XANES) indicated the predominance of Co_3O_4 in all the samples prepared by impregnation. The curves showed that the transition between Co_3O_4 and CoO in the samples prepared on MCM-41 occurs very slowly, indicating a strong metal-support interaction and agreeing with the previous results. The samples prepared on non-porous silica, in turn, presented species with weaker interactions.

Evaluation of catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis indicates that samples prepared by wet impregnation show higher overall conversion of carbon monoxide. In particular, Co/MCM-41 and Co/SiO₂(sil) samples showed the best results, indicating that the decrease in porosity of MCM-41 after silanization is an important factor in relation to its performance in the reaction. The product distribution of the Co/SiO₂ sample was very similar to catalyst standard, optimized for the production of long chain hydrocarbons. The factor of chain growth (α) of samples prepared by impregnation values range from 0.72 to 0.83. The results may be related to the percentage of species $\text{Co}^{\text{n+}}$, consisting of oxides with stronger interaction with the support, reducible between 400-500 °C. The conversion of CO decreases linearly with the increase of these species, while the value of α increases exponentially with the percentage of species $\text{Co}^{\text{n+}}$. These results indicate that the good performance of a catalyst for FTS depends on several interrelated factors, and that the choice of support appears to be the most important factor in the preparation and optimization of catalysts for FTS.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	Espectrometria de Absorção Atômica
ABB	Conjunto de analisadores contínuos de gás
ASF	Distribuição de produtos Anderson-Schulz-Flory
A_{microp}	Área de microporos (m^2/g)
A_{mesop}	Área de mesoporos (m^2/g)
A_{SUP}	Área superficial (m^2/g)
ATG	Análise Termogravimétrica
B	Largura do pico a meia altura da difração (equação de Scherrer)
BTL	Processo de conversão de biomassa em produtos líquidos (<i>biomass-to-liquids</i>)
C_n	Fração molar dos produtos contendo n átomos de carbono
CO	Monóxido de carbono
$\text{Co}^{\text{n}+}$	Espécies de CoO ligadas fortemente ao suporte
$\text{Co}^{\delta+}$	Espécies de silicatos/hidrossilicatos de cobalto
Co-NPs	Nanopartículas de cobalto
CoG	Nanopartículas de cobalto grandes
CoM	Nanopartículas de cobalto médias
CoP	Nanopartículas de cobalto pequenas
CTABr	Brometo de cetil-trimetil-amônio
dp	Diâmetro de partículas
D_{poros}	Diâmetro de poros (Å)
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Visível
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTP/H ₂	Dessorção de hidrogênio a temperatura programada
EtOH	Etanol
FT	Fischer-Tropsch
GNL	Gás natural liquefeito
GSVH	Velocidade espacial horária do gás
GTL	Processo de conversão de gás natural em produtos líquidos (<i>gas-to-liquids</i>)
HC	Quantidade de hidrocarbonetos líquidos produzidos durante a reação (g/h)

HGFL	Vazão volumétrica de gás aquecido
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildissilazano
k	Constante de Scherrer (0,89)
LCT	Mecanismo de formação da MCM-41 (<i>liquid crystal templating</i>)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas-SP)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mwtC	Massa molar do carbono (12 g/gmol)
NPs	Nanopartículas
nRx	Número de reatores
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTP	Redução a Temperatura Programada
RTP/XA	Redução a temperatura programada acompanhada por espectroscopia de absorção de Raios X (<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>)
NES	absorção de Raios X (<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>)
Si/Al	Razão silício/alumínio (molar)
sil	silanizadas
SiO ₂	Sílica
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
<i>template</i>	Direcionador de estrutura
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
TOF	Frequência de Reação (Turnover)
VolCat	Volume de catalisador usado na reação
V _{poros}	Volume de poros (cm ³ /g)
XAS	Espectroscopia de absorção de Raios X
W _n	Fração mássica dos produtos contendo n átomos de carbono
α	Fator de probabilidade de crescimento da cadeia
ΔS	Varição da entropia
ΔH°	Varição da entalpia
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de Bragg

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	05
II.1. Gás Natural e o Processo GTL.....	05
II.2. Síntese de Fischer-Tropsch.....	09
II.3. Catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch.....	14
II.4. Nanopartículas de Cobalto.....	16
II.5. Peneiras Moleculares Mesoporosas do tipo MCM-41.....	22
II.6. Técnicas de Caracterização de Catalisadores.....	26
II.6.1. <i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>	26
II.6.2. <i>Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂</i>	28
II.6.3. <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	29
II.6.4. <i>Redução a Temperatura Programada (RTP)</i>	30
II.6.5. <i>Dessorção a Temperatura Programada (DTP/H₂)</i>	31
II.6.6. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	31
II.6.7. <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Visível (ERD-UV ou DRS)</i>	33
II.6.8. <i>Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)</i>	34
II.6.9. <i>Outras Técnicas de Caracterização</i>	36
CAPÍTULO III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	38
III.1. Influência do Teor de Cobalto e Reducibilidade na Síntese de Fischer-Tropsch.....	38
III.2. Influência da Estrutura Mesoporosa do Suporte.....	41
III.3. Influência do Tamanho das Partículas de Cobalto.....	45
III.4. Preparação de Nanopartículas Metálicas.....	48
III.5. Incorporação de Nanopartículas em Suportes.....	54
CAPÍTULO IV. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
IV.1. Síntese da Peneira Molecular MCM-41.....	62
IV.2. Silanização da Superfície.....	63

IV.3. Preparação das Nanopartículas de Cobalto.....	64
IV.4. Incorporação do Cobalto nos Suportes.....	68
IV.5. Caracterização dos Catalisadores.....	71
IV.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si	71
IV.5.2. Espectrometria de Absorção Atômica.....	71
IV.5.3. Análise Termogravimétrica.....	72
IV.5.4. Difratometria de Raios X (DRX).....	72
IV.5.5. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2	73
IV.5.6. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	73
IV.5.7. Dessorção a Temperatura Programada (DTP/ H_2).....	74
IV.5.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS).....	74
IV.5.9. Microscopia Eletrônica (MET) de Alta Resolução	75
IV.5.10. Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES).....	76
IV.6. Avaliação Catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch.....	76
CAPÍTULO V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
V.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução das Nanopartículas de Cobalto.....	83
V.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si dos Suportes Silanizados.....	89
V.3. Caracterizações das Amostras Preparadas.....	91
V.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica.....	91
V.3.2. Análise Termogravimétrica.....	92
V.3.3. Difratometria de Raios X (DRX).....	93
V.3.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2	98
V.3.5. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	108
V.3.6. Dessorção a Temperatura Programada (DTP/ H_2).....	112
V.3.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS).....	116
V.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução.....	119
V.3.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES).....	124
V.4. Avaliação Catalítica Frente à Síntese de Fischer-Tropsch.....	133

CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES.....	140
CAPÍTULO VII. REFERÊNCIAS.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Processo GTL de conversão indireta do gás natural (adaptado de RODRIGUES e BOMTEMPO, 2005).....	08
Figura II.2. Comparação entre perfis de produção de uma planta GTL/SFT e uma refinaria convencional (adaptado de ZAMALLOA, 2004).....	09
Figura II.3. Distribuição teórica dos produtos, em função do fator de probabilidade de crescimento de cadeia α , de acordo com a distribuição ASF (PEREGO et al., 2009).....	10
Figura II.4. Unidades comerciais de GTL existentes e em construção no mundo (PEREGO et al., 2009).....	13
Figura II.5. Desempenho dos metais de transição na SFT (PEREGO et al., 2009).....	14
Figura II.6. Exemplos de duas nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente e por efeito estérico (ZANCHET, 2000).....	18
Figura II.7. Modelo de nanopartícula de cobalto com o interior cristalino, superfície oxidada e monocamada protetora de estabilizante orgânico (MURRAY et al., 2001b).....	19
Figura II.8. Esquema de procedimento de síntese de nanopartículas proposto por MURRAY et al. (2001a).....	20
Figura II.9. Esquema do mecanismo LCT de formação da MCM-41 proposto por KRESGE et al. (1992).....	24
Figura II.10. Mecanismo sugerido por HOLMES et al. (1998) para a formação da MCM-41.....	25
Figura II.11. Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção atômica (VANDECASTEELE e BLOCK, 1993).....	27
Figura II.12. Modelos de Isotermas de Adsorção (GREGG e SING, 1982).....	29
Figura II.13. Mecanismo básico de redução de um óxido metálico durante a análise de RTP (CORDERO, 2001).....	30
Figura II.14. Esquema do espalhamento elástico – interação dos elétrons com um átomo da amostra e da formação da imagem por MET (adaptado de OTUBO, 2005).....	32
Figura II.15. Visão esquemática de um espectrofotômetro com a esfera de integração (ALVES, 2001).....	34

Figura II.16. Espectro típico de XAS, com a divisão das regiões XANES e EXAFS (adaptado de NEWVILLE, 2004).....	35
Figura III.1. Atividade na Síntese de Fischer-Tropsch em função da dispersão de Co^0 nos catalisadores preparados por MARTINEZ et al. (2003).....	41
Figura III.2. Diâmetros médios de cristalitos de Co_3O_4 suportados em SBA-15 (S_1) e Cab-osil (S_2), como função das densidades superficiais de cobalto (KHODAKOV et al., 2003).....	42
Figura III.3. A influência do tamanho da partícula de cobalto na atividade normalizada para o teor de cobalto (220 °C, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 1 bar) (BEZEMER et al., 2006).....	45
Figura III.4. Influência do tamanho de partícula de Co no valor de TOF durante a SFT (BEZEMER et al., 2006).....	46
Figura III.5. Análise de XANES de catalisadores retirados de um reator de leito de lama em diferentes momentos, comparada com os espectros de compostos de referência (SAIB et al., 2006).....	47
Figura III.6. Relação entre a atividade na SFT e o diâmetro médio de cristalitos de cobalto para os catalisadores de Co/zeólitas preparados por ZOLA (2006).....	48
Figura III.7. Histograma da distribuição do tamanho de partículas das amostras Co/PPO e Co/PVP preparadas por DASSENOY et al. (2000).....	50
Figura III.8. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão do arranjo em 3D de nanocristais de cobalto com 9 nm de diâmetro organizados em um filme de carbono a 70 °C (SUN e MURRAY, 1999).....	51
Figura III.9. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Distribuição de Tamanho de Partículas para as nanopartículas de Co preparadas pelo método proposto por ZHAO et al. (2003).....	53
Figura III.10. Representação esquemática da preparação da amostra Co_ME_S por deposição de nanopartículas de cobalto sintetizadas por microemulsão reversa em zeólita ITQ-2 silanizada (MARTINEZ e PRIETO, 2007b).....	55
Figura III.11. Perfis de RTP para diferentes catalisadores Co/ITQ-2 (MARTINEZ e PRIETO, 2007b).....	56
Figura III.12. Modelo esquemático proposto por HASKOURI et al. (2004) para os nanocompósitos supermagnéticos CoO-MCM-41	57
Figura III.13. Esquema do uso de nanopartículas estabilizadas com surfactantes	

durante a síntese de MCM-41 (NIEDERER et al., 2002).....	60
Figura IV.1. Sistema montado para o procedimento de silanização da superfície dos suportes.....	63
Figura IV.2. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 1, baseado na decomposição de um organometálico.....	65
Figura IV.3. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 2, baseado no processo poliól.....	66
Figura IV.4. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 3, baseado na redução por borohidreto.....	67
Figura IV.5. Grupos de amostras preparadas.....	68
Figura IV.6. Visão geral da Unidade de Catálise Combinatorial.....	77
Figura IV.7. Esquema simplificado do funcionamento da unidade.....	79
Figura V.1. Imagens de MET de alta resolução para nanopartículas de cobalto preparadas pelo método baseado na decomposição da carbonila.....	84
Figura V.2. Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas para nanopartículas de cobalto preparadas pelo método baseado na decomposição da carbonila.....	85
Figura V.3. Imagem de MET das nanopartículas de cobalto preparadas pelo método poliól.....	86
Figura V.4. Imagens de MET de alta resolução das nanopartículas de cobalto preparadas pela método baseado na redução por borohidreto.....	88
Figura V.5. RMN de ^{29}Si para as amostras de MCM-41 e MCM-41 silanizada e SiO_2 e SiO_2 silanizada.....	90
Figura V.6. Análise termogravimétrica das amostras preparadas pela adição de Co-NPs na síntese da MCM-41.....	92
Figura V.7. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por impregnação úmida no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$ e no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	95
Figura V.8. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por impregnação de Co-NPs, no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$	96
Figura V.9. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por adição de sal de cobalto e de Co-NPs na síntese da MCM-41 no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$	97
Figura V.10. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por adição de sabão de cobalto na síntese da MCM-41 no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$	98

Figura V.11. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras preparadas por impregnação úmida em MCM-41 e SiO ₂	99
Figura V.12. Distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas por impregnação úmida em MCM-41 e SiO ₂	101
Figura V.13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs) em MCM-41 e SiO ₂	102
Figura V.14. Distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs) em MCM-41 e SiO ₂	104
Figura V.15. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras preparadas por adição durante a síntese da MCM-41 de sal de cobalto, de sabão de cobalto e de nanopartículas de cobalto.....	105
Figura V.16. Distribuição de tamanho de poros para as amostras preparadas por adição durante a síntese da MCM-41 de sal de cobalto, de sabão de cobalto e de nanopartículas de cobalto.....	107
Figura V.17. Perfis de Redução das amostras preparadas por impregnação úmida.....	108
Figura V.18. Perfis de Redução das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co-NPs.....	110
Figura V.19. Perfis de Redução das amostras preparadas por adição de sabão, sal e de nanopartículas de cobalto na síntese da MCM-41.....	111
Figura V.20. Análise de DTP/H ₂ para as amostras preparadas por impregnação úmida.....	112
Figura V.21. Análise de DTP/H ₂ para as amostras preparadas por impregnação incipiente de Co-NPs.....	113
Figura V.22. Análise de DTP/H ₂ para as amostras preparadas por adição de cobalto na síntese de MCM-41.....	115
Figura V.23. Quantidade de hidrogênio dessorvido durante a análise de DTP para todas as amostras estudadas.....	116
Figura V.24. Análise de DRS para as amostras preparadas por impregnação úmida....	117
Figura V.25. Análise de DRS para as amostras preparadas por impregnação incipiente de nanopartículas de cobalto.....	118
Figura V.26. Análise de DRS para as amostras preparadas por adição do metal durante a síntese da MCM-41.....	119
Figura V.27. Análise de HRTEM da amostra Co/MCM-41 com ampliação de 8000 x	

e com ampliação de 50000 x.....	120
Figura V.28. Análise de HRTEM da amostra Co/MCM-41 com ampliação de 600000 x e com ampliação de 1000000 x.....	122
Figura V.29. Análise de HRTEM da amostra Co/MCM-41(sil) com ampliação de 600000 x.....	123
Figura V.30. Análise de HRTEM da amostra Co(NPs)/MCM-41 com ampliação de 6000 x, com ampliação de 30000 x e com ampliação de 200000 x.....	124
Figura V.31. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/MCM-41.....	125
Figura V.32. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/MCM-41(sil).....	127
Figura V.33. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co(NPs)/MCM-41.....	128
Figura V.34. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co(NPs)/MCM-41(sil).....	129
Figura V.35. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/SiO ₂	130
Figura V.36. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/SiO ₂ (sil).....	132
Figura V.37. Valores de conversão de CO por massa de cobalto para cada amostra testada.....	135
Figura V.38. Distribuição de produtos para a SFT para todas as amostras estudadas.....	137
Figura V.39. Relação entre a porcentagem de espécies Co ⁿ⁺ obtida por RTP e (a) a conversão de CO a 230 °C e (b) o fator de crescimento da cadeia.....	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1. Propriedades catalíticas de Co suportado em zeólitas NaY para a síntese de Fischer-Tropsch (TANG et al., 2003).....	54
Tabela V.1. Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas.....	91
Tabela V.2. Diâmetros médios de cristalitos de Co ₃ O ₄ das amostras preparadas por impregnação úmida.....	95
Tabela V.3. Parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação úmida..	100
Tabela V.4. Parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs).....	103
Tabela V.5. Parâmetros texturais das amostras preparadas pela adição no metal durante a síntese da MCM-41.....	106
Tabela V.6. Porcentagem de redução e razões entre as áreas dos picos de redução das espécies de cobalto das amostras preparadas por impregnação durante a análise de RTP.....	109
Tabela V.7. Porcentagem de redução das amostras preparadas por adição de cobalto na síntese da MCM-41.....	111
Tabela V.8. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por impregnação.....	113
Tabela V.9. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por impregnação de Co-NPs.....	114
Tabela V.10. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por adição de cobalto na síntese de MCM-41.....	115
Tabela V.11. Números dos reatores e as amostras correspondentes.....	134
Tabela V.12. Probabilidade de crescimento da cadeia (α) das amostras testadas.....	137

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Na produção do petróleo é inevitável a extração do gás natural, denominado como "associado". Do montante obtido, o que não é comercializado é consumido, reinjetado nos poços ou queimado. Entretanto, as reservas abundantes de gás geralmente não se localizam nas regiões onde se concentram os mercados (Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão e Sudeste Asiático) (ALMEIDA et al., 2002). Por exemplo, a descoberta recente da grande jazida brasileira de petróleo e gás natural, denominada pré-sal, levantou a questão de que a distância das reservas da costa, cerca de 300 km, dificulta a implantação de dutos. Por isso, tem sido analisada a possibilidade de instalação de plantas embarcadas de GNL (gás natural liquefeito) ou mesmo de GTL (*gas to liquid*), no qual gás natural é transformado em hidrocarbonetos líquidos (SCOTT, 2008). Esta estratégia facilitaria o seu armazenamento e transporte.

De acordo com GASPARI (2008), o melhor aproveitamento das megareservas energéticas esperadas para o pré-sal é a liquefação, tanto para abastecer do mercado brasileiro quanto para a exportação do produto, em caso de sobra. No entanto, os produtos obtidos pelas unidades GTL apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, já que são produzidos a partir de um combustível limpo: o gás natural (ALMEIDA et al., 2002). No caso do diesel, por exemplo, obtém-se um produto cuja queima praticamente não emite compostos de enxofre.

Além disso, os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam vantagens econômicas, como o menor custo de transporte em relação ao gás natural. O gás natural tem poder calorífico cerca de 1000 vezes inferior ao do petróleo, o que acarreta não

apenas custos elevados para o transporte, mas também exige ativos específicos (gasodutos ou navios metaneiros) para sua exploração (ALMEIDA et al., 2002).

Desta forma, a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem chamado a atenção por ser a etapa intermediária do processo GTL. Como os catalisadores são utilizados para o dimensionamento dos reatores necessários à produção de combustíveis, o desempenho destes possui impacto direto sobre os custos operacionais. Deste modo, o desenvolvimento de novos catalisadores para a SFT tem visado (MENDES, 2000):

- a) Aumentar a resistência à desativação;
- b) Uma maior resistência ao atrito nos reatores de leitos fluidizados;
- c) Uma maior atividade nos processos que utilizam reatores de lama;
- d) Reduzir a formação de metano;
- e) Uma alta seletividade para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Os catalisadores mais utilizados neste processo são a base de Ni, Co, Fe e Ru. Dentre estes, o cobalto é o mais ativo para a produção de hidrocarbonetos (BARTHOLOMEW, 2003), especialmente os de cadeia longa (KHODAKOV et al., 2003). Portanto, este metal é o mais utilizado como catalisador quando se visa à produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel (C_{13} - C_{22}). A distribuição dos produtos, além de depender do catalisador usado, depende também das condições de operação, como temperatura, pressão e tempo de residência.

Devido ao alto custo do cobalto, é vital que a mínima quantidade do metal seja usada, mantendo-se a alta atividade e a vida longa efetiva do catalisador. Esta não é uma tarefa fácil, pois implica que partículas muito pequenas de cobalto (dispersas em suporte) são necessárias para que uma alta área superficial seja alcançada, o que resultaria alta atividade (DRY, 2004). Uma possível solução para este problema estaria em produzir catalisadores em escala nanométrica, utilizando-se novas técnicas de preparação. Desta forma, os catalisadores metálicos apresentariam uma faixa estreita e controlada de tamanho de partículas. Conseqüentemente, haveria maior uniformidade e uma melhora na dispersão metálica. Entretanto, partículas muito pequenas de cobalto em catalisadores altamente dispersos podem interagir fortemente com os grupos superficiais do suporte durante tratamentos de ativação térmica, levando à formação de óxidos mistos (por exemplo, silicatos de cobalto no caso de Co/SiO_2), de difícil redução e inativos para a hidrogenação do CO (MARTINEZ e PRIETO, 2007a).

Por outro lado, alguns autores (MENDES, 2000, FRYDMAN et al., 1999, SILVA et al., 1993) afirmam que a idéia de que a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) seja

catalisada apenas pelo metal deve ser abandonada. Segundo eles, a utilização de catalisadores contendo o complexo óxido-metal tem apresentado melhores propriedades catalíticas do que apenas o metal reduzido. Desta forma, o tipo de suporte poderia influenciar significativamente a atividade e a seletividade SFT.

Como suporte é possível utilizar um material que apresente altos valores de área superficial, como as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41. Estudos mostraram que, pelos métodos convencionais de preparação, catalisadores de cobalto suportados em MCM-41 (PANPRANOT et al., 2002) apresentam altas dispersões e, conseqüentemente, um bom desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). KODAKHOV et al. (2003) também verificaram que a estrutura mesoporosa do suporte pode afetar os valores de diâmetro de partículas de cobalto e, assim, melhorar a dispersão metálica.

Um trabalho anterior do grupo (ZOLA, 2006) mostrou que, de maneira geral, há uma tendência de diminuição da atividade na SFT com o aumento do diâmetro médio de cristalitos de cobalto. Além disso, a maior acessibilidade aos sítios catalíticos favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas durante a Síntese de Fischer-Tropsch, além de proporcionar valores maiores de conversão global de CO e atividade.

Apesar do efeito negativo na atividade e seletividade, a dependência dispersão-reducibilidade inerente a partículas muito pequenas de cobalto suportadas em óxidos impõe sérias limitações para a investigação de efeitos sensíveis a estrutura em catalisadores de SFT. Isto se dá devido à co-existência de fases reduzidas incompletamente e cobalto metálico nas mesmas partículas, criando uma ambigüidade sobre os verdadeiros efeitos do tamanho de partículas (MARTINEZ e PRIETO, 2007a).

Considerando que ainda não existe um consenso entre os vários grupos de pesquisa que enfocam este assunto, torna-se necessário avaliar o efeito da influência do tamanho de partículas frente à Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Para que não ocorram problemas, como os citados anteriormente, devem-se preparar catalisadores metálicos de tal forma que estes apresentem uma boa acessibilidade e dispersão e, conseqüentemente, distribuição de tamanho de partículas estreita, além de serem facilmente reduzidos nas condições de reação. Para tanto, existem métodos de síntese que consistem em preparar nanopartículas metálicas encapsuladas em ligantes orgânicos, ancoradas ao suporte, durante a síntese da peneira molecular, mantendo a alta dispersão de metal e a alta acessibilidade de reagentes aos sítios metálicos ativos.

Portanto, este trabalho de tese teve como objetivo estudar a preparação de nanopartículas de cobalto, de acordo com métodos descritos na literatura, e analisar o efeito do tamanho de partículas metálicas na atividade e seletividade a produtos na Síntese de Fischer-Tropsch. Com uma pequena distribuição de tamanho de partículas, acredita-se que seja possível observar mais claramente o efeito de outros parâmetros, como o teor metálico e a interação com a superfície. Para alcançar este objetivo, a incorporação das nanopartículas em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 foi realizada em diferentes momentos da síntese (antes e depois da fonte de sílica) e por impregnação incipiente. Como suporte, também foram utilizadas SiO₂ não porosa, MCM-41 silanizada e SiO₂ silanizada. Além disso, foram preparadas amostras adicionando-se o precursor metálico durante a síntese da matriz porosa, para geração de nanopartículas *in situ*. Amostras foram preparadas pelo método convencional de impregnação úmida para comparação. As amostras obtidas foram caracterizadas por Espectrometria de Absorção Atômica (AA), Análise Termogravimétrica (ATG), Difractometria de Raios X (DRX), Análise por Adsorção/Dessorção de N₂, Redução a Temperatura Programada (RTP), Dessorção de H₂ a Temperatura Programada (DTP/H₂), Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução e Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES) e avaliadas frente à Síntese de Fischer-Tropsch.

Por meio de técnicas apropriadas de caracterização é possível determinar a localização, a dispersão, o estado e a forma da fase metálica no suporte. Estes resultados somados ao desempenho catalítico frente à Síntese de Fischer-Tropsch podem trazer informações importantes sobre a real influência do tamanho de partículas e da mesoporosidade do suporte na atividade e seletividade a produtos, principalmente os hidrocarbonetos de cadeia longa.

No Capítulo II são apresentados os fundamentos teóricos relacionados ao presente estudo. A revisão da literatura envolvendo a SFT utilizando catalisadores de cobalto, principalmente nanoestruturados, incorporados em peneiras moleculares, é apresentada no Capítulo III. No Capítulo IV são apresentadas as descrições dos métodos de preparação e caracterização dos catalisadores, além da avaliação catalítica. O Capítulo V mostra os resultados obtidos e as discussões a respeito. Por fim, as conclusões são mostradas no Capítulo VI e as referências citadas no Capítulo VII.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados alguns dos conceitos importantes que orientaram o desenvolvimento desta tese, à luz da teoria apresentada na literatura. As seções II.1 e II.2 mostram os principais aspectos da tecnologia GTL e a importância de seu estudo. A seção II.3 apresenta os principais catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch enquanto a seção II.4 descreve os principais métodos de síntese de nanopartículas metálicas, os quais são o foco deste trabalho. As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, que serão os suportes utilizados para as nanopartículas preparadas, são apresentadas na seção II.5. Por fim, a seção II.6 mostra os aspectos teóricos relacionados aos métodos de caracterização das amostras obtidas neste trabalho.

II.1. GÁS NATURAL E O PROCESSO GTL

O gás natural vem adquirindo importância estratégica no mundo devido às suas propriedades físicas e químicas. Este contém menor grau de impurezas que o óleo comum, como o enxofre, e tais contaminantes são mais facilmente removidos. Sua amplitude de usos o torna um competidor potencial de quase todos os demais combustíveis alternativos (ZAMALLOA, 2004). No entanto, o gás natural ainda é uma fonte de energia pouco significativa na matriz energética brasileira, com uma participação menor que o petróleo e seus derivados e a energia elétrica (BANDEIRA, 2003).

Como durante a produção do petróleo ocorre a extração do gás natural, geralmente existe uma reserva abundante de gás em regiões distantes do mercado. Esta "sobra" de gás natural ocorre em países em desenvolvimento, incluindo o Brasil, pois não possuem um mercado local suficientemente grande e com poder de compra elevado para viabilizar os grandes investimentos em infra-estrutura necessários para a implantação da cadeia do gás natural (produção, transporte, distribuição e comercialização) (ZAMALLOA, 2004).

Além disso, a pressão da legislação ambiental constitui um dos principais fatores de indução do desenvolvimento de novas tecnologias para solucionar o problema da abundância de reservas de gás natural, de duas formas: i) restrições crescentes para a ventilação e queima do gás associado à produção de petróleo; ii) ampliação do controle das emissões no setor de transportes (ALMEIDA et al., 2002).

No Brasil, até o momento, as prospecções e a produção de petróleo prevalecem em áreas *offshore* (no mar), fazendo com que o maior volume de nossas reservas de gás natural se encontre no mar (ZAMITH e SANTOS, 2003). Este gás natural é considerado "remoto", pois se encontra afastado de qualquer mercado potencial. Em especial, a recente descoberta do pré-sal, localizada distante da costa, chama a atenção para este caso, em que os custos de transporte, que podem implicar na construção de gasodutos ou o investimento em tecnologias como a GTL, representam uma componente maior na formação do preço final do gás, podendo inviabilizar a sua capacidade de substituir outras formas de energia junto aos consumidores finais (ZAMALLOA, 2004).

O grande desafio é viabilizar jazidas de gás natural, associado ou não, especialmente as consideradas remotas. Para tanto, é necessário promover facilidades de acesso aos mercados para as jazidas por meio de sistemas alternativos de transporte. O custo de transporte para produtos líquidos é substancialmente menor do que para produtos gasosos. Cabe ressaltar que a transformação do gás em produtos de alto valor agregado na indústria constitui a estratégia mais nobre de aproveitamento deste gás (ZAMALLOA, 2004). Desta forma, poderiam ser solucionados os problemas das grandes reservas de carvão e gás natural e a ameaça de escassez das reservas de petróleo, obtendo-se combustíveis alternativos.

Uma alternativa para a utilização do gás natural é a utilização da tecnologia GTL (*gas to liquid*). Esta tecnologia permite obter derivados do petróleo diretamente do gás natural extraído dos campos de petróleo (associado ou não associado). Este processo representa a possibilidade de converter gás natural, em regiões remotas, a

hidrocarbonetos líquidos, facilitando seu transporte até as regiões de consumo e processamento. Além disso, existe a possibilidade da utilização de reatores de microcanais, que são menores e mais leves, e cujas camadas de microcanais minimizam o gradiente de temperatura. Esta configuração permite operar competitivamente mesmo em pequenas escalas e a diminuição de seu tamanho e peso permite a mobilidade dos equipamentos, que podem ser transportados por caminhões ou navios (BRANCO, 2008).

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos (GTL) podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta, que transformam quimicamente as moléculas de metano, e processos de conversão indireta, caracterizados por uma etapa preliminar de transformação de gás natural em gás de síntese (CO e H₂). O processo de conversão direta encontra-se ainda em um estágio inicial de pesquisa. Caso as pesquisas de catalisadores que possam converter diretamente o gás natural em produtos de interesse comercial venham a se concretizar, os detentores dessa tecnologia terão, certamente, uma vantagem de custos que nenhuma combinação de inovações incrementais nos processos por via indireta será capaz de oferecer (ALMEIDA et al., 2002).

O processo GTL de conversão indireta, tecnicamente mais fácil, envolve três etapas: a transformação do metano em gás de síntese, a hidrogenação catalítica do monóxido de carbono, resultando hidrocarbonetos, e um beneficiamento para melhorar as características das correntes geradas ou gerar novas correntes. A etapa intermediária é conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), desenvolvida na década de 1920.

A Figura II.1 apresenta um esquema do processo GTL de conversão indireta. Como pode ser observado, a primeira etapa do processo é a produção do gás de síntese. Segundo DRY (2004), esta primeira etapa pode representar mais de 60% do custo total do processo. O processo de gaseificação para a produção do gás de síntese é altamente endotérmico. Desta forma, uma alta quantidade de energia é necessária, indicando uma probabilidade pequena de que a eficiência termodinâmica possa ser melhorada no futuro próximo.

É, obviamente, essencial que a fonte de carbono usada (por exemplo, carvão ou metano) seja abundante e disponível a baixo custo. Pelo menos cinco tipos diferentes de tecnologias estão disponíveis para a geração de gás de síntese. Entre elas destaca-se o processo de reforma auto-térmica. Sendo uma combinação de processos clássicos, a reforma com vapor d'água e a oxidação parcial do metano, o processo ocorre na

presença de catalisadores, com a utilização de vapor d'água e oxigênio, a uma temperatura de até 1000 °C (ALMEIDA et al., 2002). A geração do gás de síntese a partir do metano é muito mais eficiente que a do carvão, devido à sua menor quantidade de hidrogênio. Estimativas atuais indicam que, sobre uma base equivalente de petróleo, a reserva de metano (gás natural) excede a de petróleo em cerca de 50%. No entanto, as empresas que desenvolvem pesquisas em GTL têm entre seus desafios tornar viável rotas que demandem menor investimento de capital nas unidades de produção (DRY, 2004).

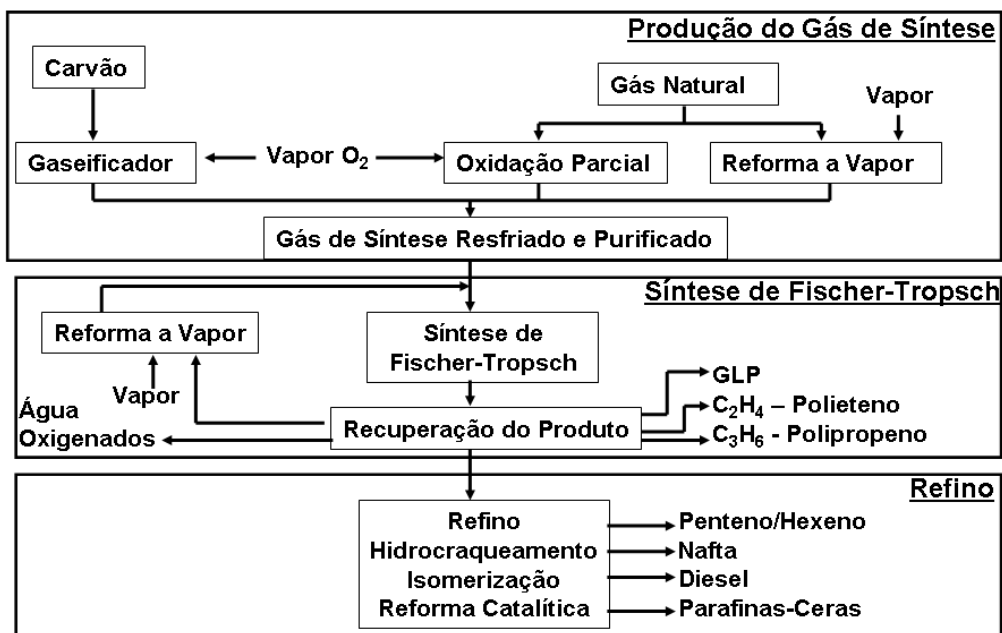


Figura II.1. Processo GTL de conversão indireta do gás natural (adaptado de RODRIGUES e BOMTEMPO, 2005).

É possível estabelecer um tipo de eficiência econômica para uma planta GTL/SFT comparando-a com uma refinaria equivalente (ZAMALLOA, 2004). Uma comparação entre os perfis de produção está apresentada na Figura II.2.

De acordo com a Figura II.2, podem ser observados perfis bem diferentes, com a planta GTL maximizando produtos de alto valor agregado. Estes produtos superam todas as especificações que lhes são requeridas e são totalmente miscíveis em produtos convencionais produzidos em refinarias. Portanto, enquanto as refinarias pagam um preço pela matéria-prima, que segue o preço do barril de petróleo, uma planta GTL pagaria pelo gás natural um preço mais baixo, no caso de reservas remotas de gás

associado. Com uma distribuição de produtos favorável, a planta GTL deverá obter receitas superiores àquelas obtidas pelas refinarias (ZAMALLOA, 2004).

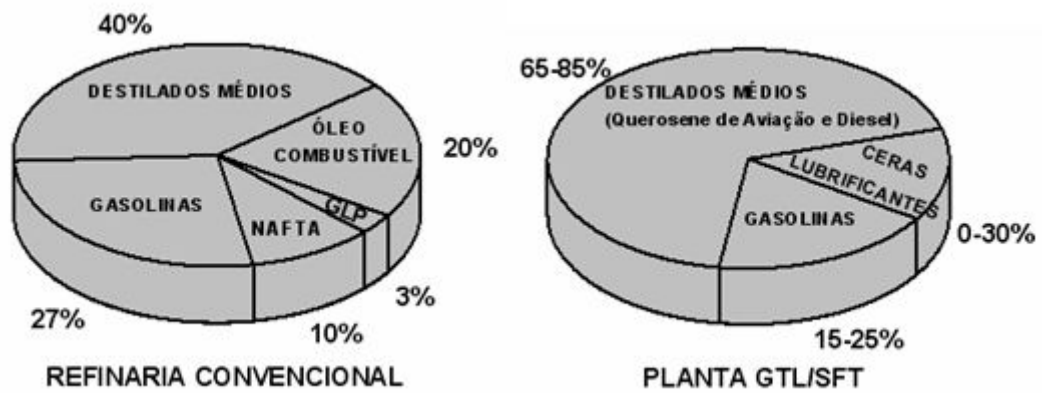


Figura II.2. Comparação entre perfis de produção de uma planta GTL/SFT e uma refinaria convencional (% de cada categoria de produto em % volumétrica) (adaptado de ZAMALLOA, 2004).

II.2. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Em 1902 foi produzido metano, pela primeira vez, a partir da reação entre CO e H₂ sobre catalisadores de níquel e cobalto (BARTHOLOMEW, 1991). Posteriormente, Fischer e seu grupo realizaram a conversão de CO e H₂ em um produto que consistia, principalmente, em hidrocarbonetos. A reação que descreve este processo é:



O espectro de produtos da síntese de Fischer-Tropsch pode ser caracterizado por um único parâmetro denominado fator de probabilidade de crescimento de cadeia (α), que pode ser determinado como (VAN DIJK, 2001):

$$\log C_n = \log(\ln^2 \alpha) + n \log \alpha \quad (2)$$

sendo: $C_n = W_n/n$ = fração molar em que W_n é a fração mássica dos produtos contendo n átomos de carbono

α = fator de probabilidade de crescimento de cadeia

A equação é denominada de modelo de distribuição do número de carbonos de Anderson-Schulz-Flory (ASF). O modelo de distribuição de ASF, mostrado na Figura II.3, é utilizado para prever possíveis distribuições de produtos, auxiliando, inclusive, no desenvolvimento de novas linhas de pesquisas tais como catalisadores mais seletivos e otimização de condições operacionais do processo Fischer-Tropsch.

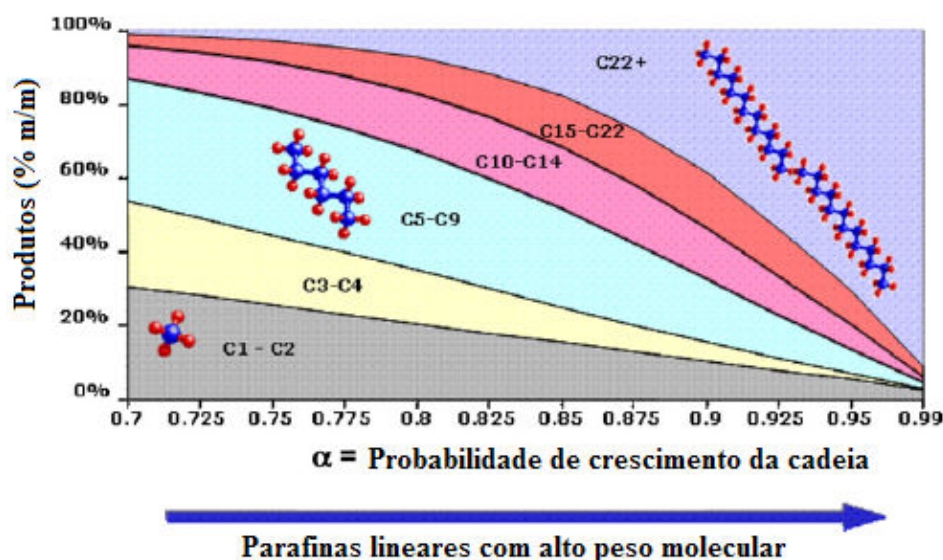


Figura II.3. Distribuição teórica dos produtos, em função do fator de probabilidade de crescimento de cadeia α , de acordo com a distribuição ASF (PEREGO et al., 2009).

Como pode ser visto na Figura II.3, a Síntese de Fischer-Tropsch não é seletiva a um único produto ou uma faixa específica de hidrocarbonetos, com exceção do metano. O metano é o único hidrocarboneto que pode ser produzido com 100% de seletividade (VAN DIJK, 2001). Além disso, observa-se que quanto maior o fator α , maior a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa no produto. Os processos que operam com um alto valor de α produzem maior quantidade de ceras, que podem posteriormente ser hidrocraqueadas para a formação de diesel ou gasolina (MARTINELLI, 2005).

Os primeiros experimentos relativos à Síntese de Fischer-Tropsch ocorreram em aproximadamente 1925, conforme apresentado anteriormente, mas foi somente no início dos anos 30 que várias instalações comerciais foram construídas, utilizando condições de baixas pressões e catalisadores de cobalto (MENDES, 2000). O histórico desta reação é moldado pelo cenário energético mundial.

No período pré-guerra, os alemães utilizavam reatores empacotados a baixas temperaturas (JAGER e ESPINOZA, 1995). Durante a Segunda Guerra Mundial, as

plantas alemãs partiram para a utilização de catalisadores de ferro devido à escassez de cobalto. Ao mesmo tempo, o governo norte-americano começou a apoiar a realização de pesquisas acadêmicas sobre a SFT. Os trabalhos foram conduzidos em seis reatores de leito fixo, utilizando-se catalisadores de ferro e cobalto. Foi observado que os catalisadores de ferro produziam produtos olefínicos e os de cobalto uma grande quantidade de parafinas sólidas (DAVIS, 2003). Na planta de Schwarzheide, na Alemanha, os resultados foram semelhantes. Nestes estudos, o catalisador de ferro apresentou atividade semelhante ao cobalto. Porém, este mostrava características amplas de seletividade, sendo que os produtos eram constituídos basicamente de parafinas, olefinas e oxigenados. Verificou-se, também, que o teor de olefinas decrescia para hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto os compostos oxigenados apresentavam um comprimento de cadeia máxima de dois carbonos (C_2), tendo um segundo máximo na fração correspondente ao diesel (C_{13} - C_{22}) (REINHARDT, 1985).

Em 1945, a capacidade industrial anual ultrapassava 600.000 toneladas, merecendo destaque as plantas da Alemanha, como o laboratório Franz Fischer's no Instituto Kaiser Wilhelm (atual Instituto Max Plank). O período seguinte (~1945-1955) foi caracterizado por reorientações pós-guerra mundial, como a avaliação das atividades alemãs nos Estados Unidos e o desenvolvimento de novos processos de SFT, como processos utilizando leito fixo, nos EUA, leito de lama, na Alemanha, e construção de novas plantas na África do Sul. Os chamados reatores Arge (tubulares de leito fixo), da Sasol, começaram a ser utilizados em 1955, utilizando catalisadores de ferro promovido e operando a pressões médias (10-30 atm). No entanto, a descoberta de novos campos de petróleo, na Arábia Saudita, Alasca e em outras áreas mudou este cenário de interesse em SFT, tornando o processo inviável economicamente até o início da década de 1970. A exceção seria a planta de SFT na África do Sul (Sasol), devido ao carvão extremamente barato e a política particular estatal (SCHULZ, 1999).

O interesse no processo voltou a crescer entre os anos 70 e 80, durante a crise do petróleo. Os programas energéticos dos Estados Unidos, Japão e Europa promoveram o desenvolvimento do processo de Síntese de Fischer-Tropsch baseado em carvão. Plantas de carvão e óleo pesado foram implementadas para produzir, simultaneamente, gás de síntese para a produção de metanol e para a SFT (MENDES, 2000).

Devido a estes incentivos econômicos aguçados pela crise do petróleo, foram construídas duas novas plantas, SASOL II E SASOL III, que foram instaladas em 1980 e 1983, respectivamente. Essas plantas continuam em operação e são viáveis

economicamente. Entretanto, a queda do preço do petróleo nesta época fez com que a SASOL diversificasse seus produtos químicos a partir, por exemplo, do aumento da produção de etileno, sendo também construída uma planta de polipropileno, cujo produto possui um maior valor de mercado do que os combustíveis líquidos. Paralelamente, a produção de ceras de alta massa molar foi intensificada, cujo preço é quatro vezes o preço do combustível. A diversidade dos produtos petroquímicos obtidos inclui fibras acrílicas para a produção de têxteis, amônia para explosivos, alfa-olefinas, solventes como o metil-isobutil cetona, fertilizantes, entre outros (DRY, 1990).

Nos últimos cinco anos, identifica-se um processo de claro renascimento da tecnologia, como forma de converter gás natural em combustíveis líquidos e outros produtos. A descoberta de grandes reservas remotas de gás e o desenvolvimento de nichos de mercado para combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental, impulsionaram a renovação do interesse das empresas por essa tecnologia. Observa-se o desenvolvimento de vários projetos para construção de plantas GTL, e uma verdadeira corrida tecnológica em busca do desenvolvimento de processos mais eficientes e baratos (ALMEIDA et al., 2002).

As companhias Sasol, Petro SA e Shell são líderes no desenvolvimento de tecnologias GTL com insumo gás natural, e já detentoras de produção em escala comercial. Outras grandes companhias, como a ExxonMobil, a BP e a ConocoPhillips, ou pequenas como a Syntroleum e a Rentech, associadas ou não a terceiros, têm unidades experimentais para produção de GTL em escala piloto (CALLARI, 2007). A Figura II.4 apresenta as plantas industriais de GTL em construção e em operação no mundo, com suas respectivas capacidades.

No Brasil, tendo como meta o ano de 2011, a Petrobras planeja ingressar no restrito grupo de empresas que dominam a tecnologia de transformação do gás natural em derivados de petróleo. Diversos projetos estão em andamento na Petrobras, em parceria com institutos de pesquisa e universidades nacionais e estrangeiras, para desenvolver novas rotas para o aproveitamento do gás de síntese. Além de atender às exigências ambientais, a empresa tem planos para instalar plantas de tecnologia GTL em plataformas *offshore*. A proposta viabiliza a “monetização” das reservas de gás natural em campos associados, evitando a queima do gás e convertendo o insumo em combustíveis líquidos. O desenvolvimento da tecnologia GTL permitirá, também, que a estatal venha a desenvolver no futuro a tecnologia de conversão da biomassa, denominada *biomass-to-liquid* (BTL). Ambos os processos são considerados o próximo

passo na obtenção de combustíveis (www.gasnet.com.br), principalmente devido à grande potencialidade de produção de biomassa que o Brasil possui.

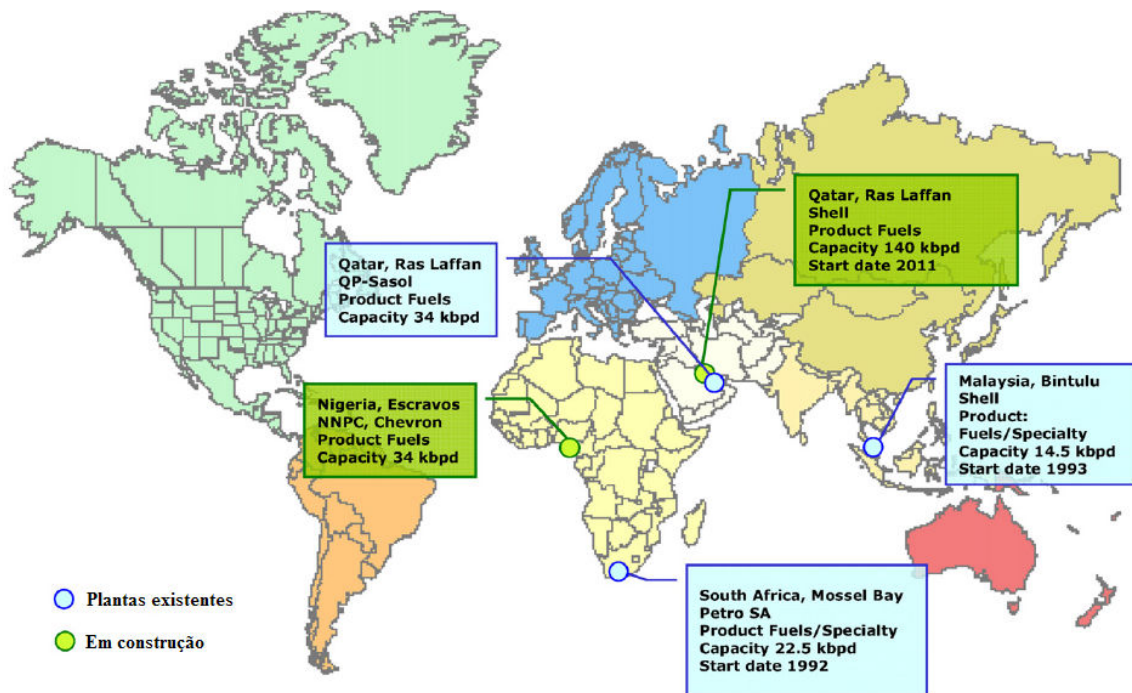


Figura II.4. Unidades comerciais de GTL existentes e em construção no mundo (PEREGO et al., 2009).

CALLARI (2007) realizou um estudo da viabilidade técnica e econômica para a instalação de uma planta GTL no Brasil. De acordo com seus resultados, é economicamente viável a instalação de plantas GTL embarcadas, de pequeno porte, utilizando como insumo o gás natural que seria queimado nos *flares* (queimadores). Dessa forma, pode ser assegurada a produção dos líquidos com gás associado, que além de não ser mais queimado, agregaria valor à produção do campo. Além disso, os impostos e contribuições podem ser decisivos na viabilidade de um projeto GTL. Os resultados indicam que as empresas brasileiras ou estrangeiras poderiam investir com segurança em uma planta GTL no Brasil, desde que os preços e volumes de matéria-prima sejam controlados e conhecidos. Neste caso, como nenhuma empresa no Brasil tem desenvolvida uma escala industrial em tecnologia GTL, a construção de uma planta apenas poderia ocorrer, em curto ou médio prazo, por meio de consórcios ou *joint-ventures* entre empresas nacionais e estrangeiras.

II. 3. CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Apesar de todos os metais do grupo VIII apresentarem alguma atividade para a reação de polimerização C-C durante a hidrogenação do CO, os metais mais ativos para a SFT são rutênio, ferro, cobalto e níquel (SCHULZ, 1999). Este fato está relacionado à capacidade destes metais de dissociarem o CO. Na tabela periódica (Figura II.5), indo para cima e para a esquerda no grupo dos metais VIII, esta capacidade de dissociação aumenta, mas o risco de carbonização excessiva do metal aumenta também. Por outro lado, quanto mais à direita e abaixo da tabela periódica se localiza o metal, a dissociação se torna mais difícil e a hidrogenação para álcool predomina. Assim, rutênio, ferro, cobalto e níquel apresentam um comportamento intermediário e uma boa atividade catalítica. A maior desvantagem do níquel é que este forma imediatamente carbonilas voláteis, limitando a pressão da reação e a produtividade da reação. Em condições industriais, o níquel produz principalmente metano (VAN DIJK, 2001).

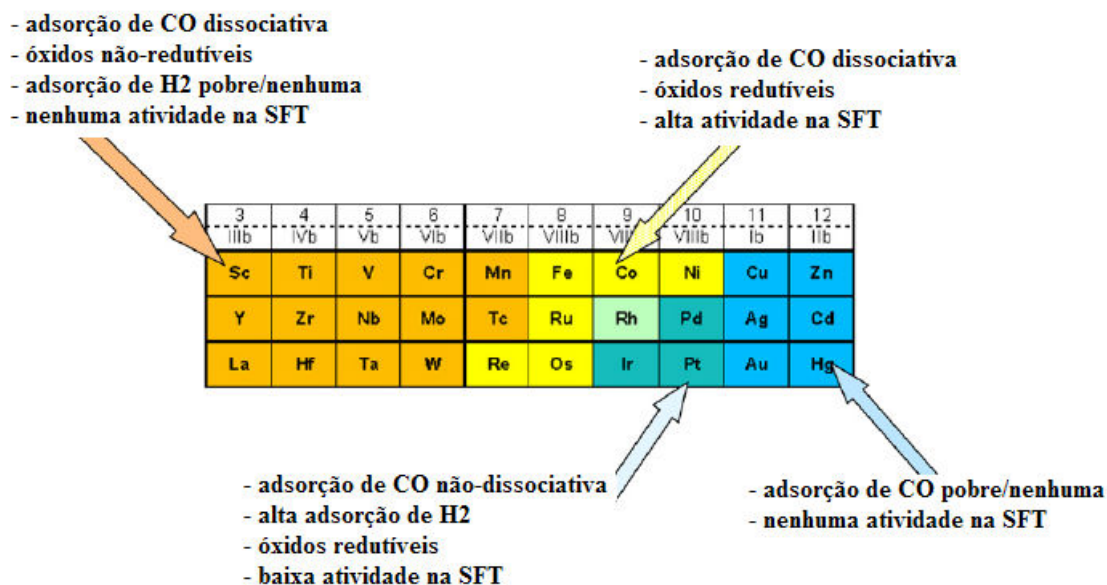


Figura II.5. Desempenho dos metais de transição na SFT (PEREGO et al., 2009).

Os catalisadores de ferro geralmente são mássicos ou podem ser suportados em Al₂O₃, SiO₂ e outros, promovidos com potássio ou cobre. Apesar do preço relativamente barato, catalisadores de ferro apresentam como fase ativa o carbeto de ferro e outras espécies, formando óxidos ativos para a reação de *shift* ou deslocamento (equação 3):



Esta alta atividade para *shift* permite que estes catalisadores sejam flexíveis em relação à razão H_2/CO , utilizada na alimentação, com o uso de uma maior variedade de tipos de gás de síntese usados no processo. Como a queima do carvão resulta uma baixa razão H_2/CO , esta matéria prima pode ser usada com catalisadores de ferro. A utilização de catalisadores de ferro na produção de hidrocarbonetos pesados, como ceras, é limitada. Isto ocorre, principalmente, devido à tendência de formação de carbono elementar, causando desativação do catalisador. Além disso, a produção de água como subproduto tem um efeito negativo sobre a atividade e a conversão, sendo necessários grandes ciclos de vapor depois da remoção de água (VAN DIJK, 2001).

Os catalisadores de rutênio são os mais ativos para a SFT. Mesmo em baixas temperaturas, podem ser obtidas ceras de alta massa molar, sem a utilização de promotores. No entanto, o alto preço do rutênio tira de cogitação o seu uso em escalas industriais, limitando-o aos estudos acadêmicos (VAN DIJK, 2001).

Os catalisadores de cobalto, geralmente suportados em óxidos metálicos, são os mais estáveis entre os catalisadores citados. A fase ativa é o cobalto metálico e a tendência à formação de carbetos é baixa. Além disso, a atividade destes catalisadores à reação de *shift* também é baixa. Geralmente, são utilizados promotores de Ru, Re ou Pt para prevenir a desativação pela formação de carbono ou oxidação (VAN DIJK, 2001). Comparado aos catalisadores de ferro, as olefinas tendem a se readsorver no processo de crescimento da cadeia, aumentando a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa (BARTHOLOMEW, 2003 e KHODAKOV et al., 2003).

Considerando-se, então, a alta seletividade ao metano dos catalisadores de níquel e o alto custo e baixa disponibilidade do rutênio, os catalisadores mais apropriados para a aplicação comercial em uma planta de Síntese de Fischer-Tropsch seriam o ferro e o cobalto. Entretanto, a maior diferença entre eles está na composição dos produtos formados. Como já foi citado, dentre estes, o cobalto é o mais ativo para a produção de hidrocarbonetos, especialmente os de cadeia longa. Portanto, este metal é o mais utilizado como catalisador quando se visa à produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel ($\text{C}_{13}\text{-C}_{22}$).

Segundo ABREVAYA (1991), o desempenho dos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch é influenciado, de forma complexa, pelos tamanhos e composições dos cristalitos de cobalto impregnados no suporte e pelas interações entre

crystalitos de cobalto e suporte. No entanto, estas propriedades são fortemente influenciadas pelo método de preparação do catalisador, natureza do suporte e presença de promotores. De fato, SOLED et al. (2003) observaram que a dispersão do cobalto e a estabilidade do suporte influenciaram na atividade e estabilidade da Síntese de Fischer-Tropsch, enquanto que os tipos de suporte, precursores e técnicas de preparação de catalisadores influenciaram na seletividade.

O preparo dos catalisadores de cobalto é uma das etapas mais importantes do processo catalítico. Este preparo requer etapas como impregnação, calcinação e redução. Após a redução, o catalisador torna-se ativo para as reações. Na etapa de calcinação são formadas as espécies óxidas precursoras dos futuros sítios para as reações. Estas espécies precursoras influenciam diretamente a reducibilidade dos catalisadores e afetam suas propriedades catalíticas tais como, atividade seletividade e estabilidade (MENDES, 2000). Além disso, os métodos de preparação de catalisadores convencionais, como a impregnação, resultam catalisadores metálicos com larga distribuição de tamanho de partículas, apresentando sítios ativos não uniformes, o que não é desejável. Uma possível solução para este problema seria produzir catalisadores metálicos em escala nanométrica utilizando-se novas técnicas de preparação. Desta forma, os catalisadores metálicos apresentariam uma faixa estreita e controlada de tamanho de partículas. Conseqüentemente, haveria uma melhora na dispersão metálica. É neste ponto que a nanotecnologia poderia auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias.

II.4. NANOPARTÍCULAS DE COBALTO

A nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros (o prefixo *nano*, proveniente do grego antigo, significa anão). Partículas deste tamanho, ou “nanopartículas”, freqüentemente exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas de superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004).

Segundo SOUSA-AGUIAR (2005), embora o fenômeno da Catálise ocorra, essencialmente, em escala molecular, nem todos os processos catalíticos podem ser classificados como nanociência. Na verdade, para isto as propriedades dos materiais

devem diferir significativamente daquelas dos materiais em maior escala. No entanto, o aumento no interesse em nanotecnologia não é um resultado de novas pesquisas em catálise. Pelo contrário, ele resulta da necessidade de compreensão do comportamento de conjuntos de moléculas ou partículas organizadas e de instrumentação e técnicas que permitam manipular e observar materiais, moléculas e átomos nesta escala (KUNG e KUNG, 2003).

Dentro da catálise, o uso de nanopartículas metálicas, preparadas por técnicas variadas, como microemulsões e líquidos iônicos, visa um aumento de atividade em diversas reações. A possibilidade de controlar tamanho, morfologia e distribuição das partículas metálicas parece ser uma excelente oportunidade de atuar sobre a seletividade de reações industriais. Além disso, uma área que receberia benefício imediato seria a catálise combinatorial. A nanotecnologia poderia ajudar na miniaturização dos equipamentos, e desenvolver métodos analíticos para facilitar a detecção de pequenos traços de produtos ou a ocorrência de reações de maneira confiável e rápida (KUNG e KUNG, 2003).

Existem dois métodos de síntese de nanopartículas: os métodos "de cima para baixo" (*top down*) e "de baixo para cima" (*bottom up*). Os métodos *top down* consistem na manipulação do material em escala macro, e por meio de processos físicos as partículas são quebradas até que fiquem em escala nanométrica, estendendo as técnicas usadas em microeletrônica. Já os métodos *bottom up* começam pelos átomos ou moléculas como pontos de construção, baseando-se em reações químicas e utilizando-se precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas (RIBEIRO, 2007). O conceito de *bottom up* foi introduzido pelo já citado cientista Richard Feynman, que imaginava a construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligados quimicamente (OTUBO, 2005).

Para os métodos químicos de síntese de nanopartículas, a nucleação e o crescimento são considerados muito importantes. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta a formação de partículas cristalinas, as quais ordenam-se seguindo seus parâmetros de rede cristalina, seguindo uma função matemática de crescimento a qual os cientistas denominam de números mágicos (SCHEEREN, 2006).

Um método químico de síntese de nanopartículas muito utilizado se baseia na redução do sal metálico na presença de um estabilizador. Os estabilizadores, também

chamados "passivantes", são moléculas utilizadas para estabilizar termodinamicamente as nanopartículas metálicas, formando uma cobertura, geralmente uma mono-camada, auto-organizada sobre sua superfície, impedindo o crescimento e a coalescência. Dentre os materiais utilizados como passivantes, podem-se citar polímeros, fosfinas, aminas, tioéteres, surfactantes, compostos organometálicos e solventes. Além de controlar o tamanho e forma das nanopartículas, tais estabilizadores (como os surfactantes) podem "funcionalizá-las", modificando seu comportamento químico como, por exemplo, alterando sua solubilidade pela variação da natureza da camada estabilizante (OTUBO, 2005).

São conhecidos dois mecanismos de estabilização: a estabilização eletrostática e a estérica (Figura II.6). A estabilização eletrostática, baseada na repulsão coulômbica entre as partículas, se deve à presença de uma dupla camada composta por íons adsorvidos na superfície das partículas. Tal processo pode ser modificado por vários parâmetros, como força iônica do meio de dispersão, concentração iônica e a presença de um adsorbato neutro, que vai substituir o íon adsorvido na superfície da partícula (LEITE, 2004). Já a estabilização estérica é baseada no impedimento estérico causado por moléculas orgânicas que estão anexas à superfície da partícula, formando uma monocamada protetora que evita aglomeração. Esse tipo de material pode ser visto como um material nanocompósito, desde que a camada orgânica formada seja uma camada (segunda fase) em escala nanométrica. Esses agentes protetores são os já citados passivantes (LEITE, 2004).

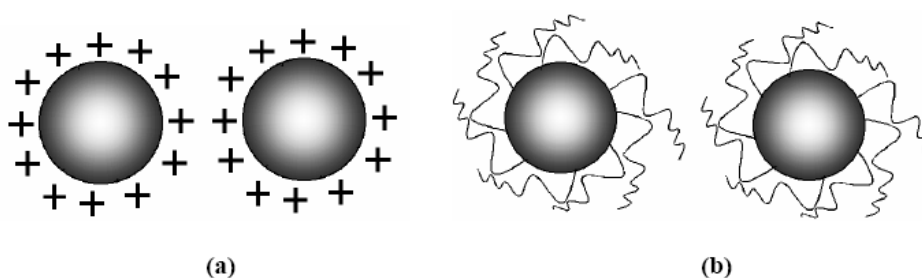


Figura II.6. Exemplos de duas nanopartículas estabilizadas (a) eletrostaticamente e (b) por efeito estérico (ZANCHET, 2000).

A síntese de nanopartículas, geralmente, exige uma etapa de redução do sal metálico, conduzida em água ou em solventes orgânicos. Os agentes redutores mais utilizados são: hidrogênio, monóxido de carbono, borohidreto de sódio, citrato de sódio,

entre outros. O hidrogênio é um agente redutor eficiente usado na síntese de nanopartículas de metais de transição a partir de sais de Pd, Pt, Rh e Ir (SCHEEREN, 2006). Desta forma, os métodos de síntese de nanopartículas de metais de transição mais utilizados podem ser divididos de acordo com o método de redução:

- decomposição de complexo organometálico;
- decomposição térmica ou fotoquímica do precursor;
- redução do(s) ligante(s);
- síntese eletroquímica.

Portanto, durante a síntese de nanopartículas, devem ser consideradas algumas variáveis que irão definir o tamanho das mesmas e seu comportamento, quando aplicadas em processos químicos, tais como: temperatura de reação; precursor metálico; tipo de surfactante utilizado; e variação da razão precursor metálico/surfactante (RIBEIRO, 2007).

Para o caso de nanopartículas de cobalto, MURRAY et al. (2001a) propôs que cada nanopartícula da amostra consiste em um núcleo inorgânico cristalino protegido por uma monocamada orgânica. O estudo das propriedades químicas e estruturais do interior da partícula e da monocamada é necessário para o desenvolvimento de modelos estruturais destas amostras. A Figura II.7 mostra um modelo de nanopartícula de cobalto com superfície oxidada e a monocamada de estabilizante.

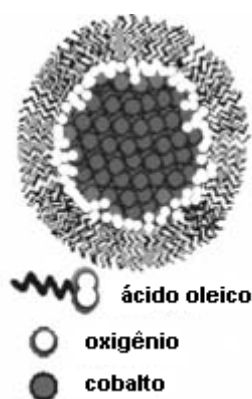


Figura II.7. Modelo de nanopartícula de cobalto com o interior cristalino, superfície oxidada e monocamada protetora de estabilizante orgânico (MURRAY et al., 2001b).

Um esquema geral de preparação de nanopartículas de cobalto proposto por MURRAY et al. (2001a) está apresentado na Figura II.8. Esta metodologia permite a

obtenção de Co-NPs com menos de 5% de desvio no tamanho das partículas e requer uma etapa de nucleação, que consiste na rápida adição de reagentes na solução aquecida de solvente. A temperatura da solução permite a decomposição dos reagentes, formando uma supersaturação de espécies em solução. Além disso, a razão concentração de estabilizante/reagente controla o tamanho das nanopartículas obtidas, sendo que uma alta razão favorece a formação de partículas menores. Depois de resfriar a solução, as nanopartículas devem ser isoladas, introduzindo um solvente que não tenha interação com a substância passivante (não-solvente), para reduzir a agregação e desestabilização das partículas. A precipitação envolve o isolamento das nanopartículas por uma floculação parcial, filtração ou centrifugação. O precipitado pode ser redisperso no solvente para garantir uma distribuição estreita do tamanho de partículas (MURRAY et al., 2001a). A polaridade do solvente deve ser escolhida de forma que a interação entre as nanopartículas seja suave conforme este evapora e a solução se torna mais concentrada.

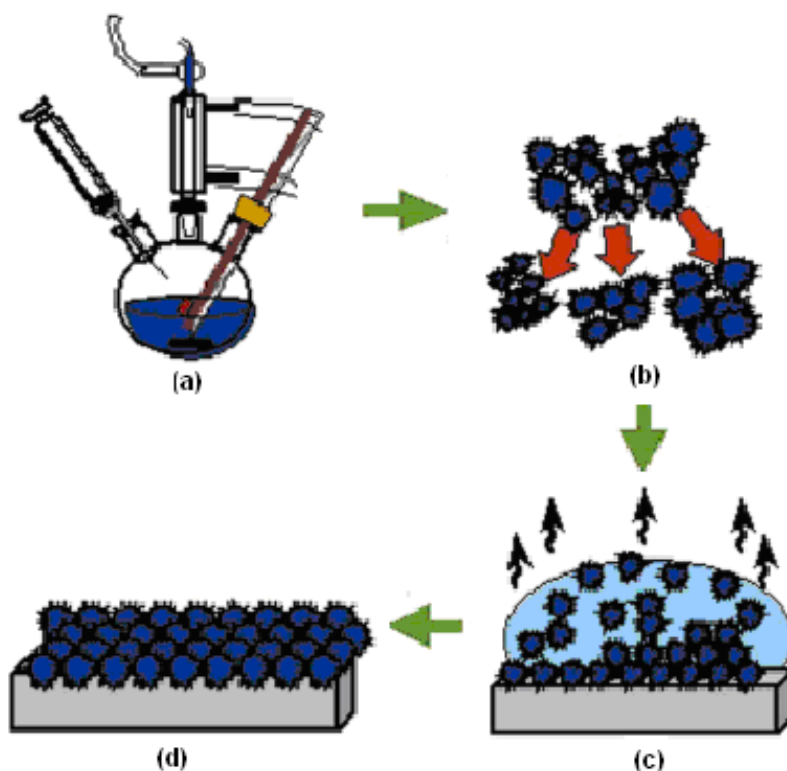


Figura II.8. Esquema de procedimento de síntese de nanopartículas proposto por MURRAY et al. (2001a), sendo: (a) balão de síntese, (b) precipitação para uma menor distribuição de tamanho de partículas, (c) acomodação da dispersão que se auto-organiza e (d) formação de nanopartículas organizadas.

São encontrados na literatura vários outros métodos de preparação de nanopartículas de cobalto (Co-NPs), de acordo com os precursores utilizados: organometálicos, micelas reversas, cloretos e acetatos. A variação das condições de síntese também permite um controle da distribuição do tamanho de partículas.

Segundo WILCOXON e ABRAMS (2006), apesar da termólise de precursores organometálicos ser a base química de vários métodos de síntese, em meios não aquosos com solventes de baixas constantes dielétricas, existem alguns obstáculos. A formação de subprodutos (filmes metálicos) e a manipulação de materiais tóxicos e sensíveis ao ar são algumas das razões pelas quais o método de decomposição de organometálicos seja pouco adotado. Existe, também, a dificuldade de se produzir as nanopartículas em grande escala. Então, geralmente os métodos baseados na redução de precursores de sais iônicos em condições ambientes são mais utilizados.

Neste sentido, dadas as limitações para os métodos de síntese envolvendo precursores organometálicos, métodos universais tendem a ser mais utilizados, pois combinam as vantagens de baixa toxicidade/baixo custo dos precursores e alto rendimento dos métodos aquosos baseados na química coloidal com o controle de distribuição de tamanho e versatilidade de métodos organometálicos. Porém, uma séria limitação da utilização de microemulsões aquosas, como reatores microscópicos para a formação do metal coloidal, é o número limitado de agentes redutores adequados (basicamente hidrazina ou NaBH_4 aquoso). Desta forma, descobriu-se a utilização do método de micelas reversas, que consiste na ausência de água e/ou ar permitindo o uso de redutores fortes, até mesmo pirofóricos, tais como LiAlH_4 , dissolvidos em tetrahidrofurano (WILCOXON e ABRAMS, 2006). Neste método, o crescimento do cristal é controlado por ambientes micro-heterogêneos das micelas. Na maioria das sínteses em fase líquida, o controle do tamanho dos cristais pode ser regulado pela concentração do sal metálico precursor – altas concentrações favorecem a obtenção de partículas maiores.

No entanto, até então existia a dúvida de como depositar as nanopartículas no suporte desejado sem que ocorresse uma mudança na estrutura do *cluster* metálico ou do próprio suporte. Este fato ocorre quando a estrutura do suporte não é estável, como ocorre, por exemplo, com as zeólitas, com estruturas metaestáveis (KUNG e KUNG, 2003). Dessa forma, surgiram novos métodos de estabilização, em que é permitido escolher entre uma variedade de direcionadores de estrutura (*templates*) na síntese do suporte para a formação de cavidades ou canais de vários tamanhos e formas. Assim, é

possível se obter materiais com canais regulares, permitindo uma análise mais clara do efeito das nanopartículas na reação. Neste caso, a nanotecnologia poderia ser usada na preparação de suportes com formatos de canais que possam promover certas orientações de reagentes e reações intermediárias, facilitando a ativação de ligações particulares na molécula pelo sítio ativo (KUNG e KUNG, 2003) e promovendo, assim, o controle de distribuição de produtos.

II.5. PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DO TIPO MCM-41

Em trabalho anterior do grupo (ZOLA, 2006), foram testados catalisadores de cobalto suportados em diferentes zeólitas para a Síntese de Fischer-Tropsch. Os resultados obtidos indicaram que valores maiores de conversão global de CO e atividade podem ser atingidos por amostras que possuem porosidade secundária, gerada por desaluminização, e de cavidades e sistemas de canais tridimensionais com microporos grandes. Isto se deve a uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos, o que também favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores. No entanto, o acesso dos reagentes à superfície interna de peneiras moleculares microporosas é limitado a moléculas com diâmetros abaixo de 10 Å (CORMA, 1997).

De fato, algumas publicações têm mostrado que a estrutura porosa do suporte pode afetar a dispersão e a reducibilidade do cobalto e, conseqüentemente, o desempenho catalítico desses catalisadores (KHODAKOV et al., 2003). Nas condições de reação, durante a Síntese de Fischer-Tropsch, os próprios produtos podem bloquear parcialmente os poros do suporte, dificultando o acesso de novas moléculas reativas nos sítios metálicos. Avaliações catalíticas constataram que as espécies de cobalto, localizadas em sílicas com abertura de poros estreita, são muito menos ativas durante a SFT, além de apresentarem maiores seletividades a produtos primários, em relação a catalisadores de cobalto suportados em suportes com aberturas de poros maiores (KHODAKOV et al., 2002 e ZOLA et al., 2008).

Desta forma, pode-se esperar que a utilização de suportes mesoporosos seja interessante quando se visa obter hidrocarbonetos de cadeia longa pela SFT. Porém, até o início dos anos 1990, peneiras moleculares mesoporosas com sistemas de canais regulares e bem definidos eram consideradas uma ilusão (BECK et al., 1992). Finalmente, as peneiras moleculares mesoporosas constituintes da família M41S foram descobertas em 1992 por pesquisadores da *Mobil Oil* (BECK et al., 1992 e KRESGE et

al., 1992). Estes materiais possuem valores de área superficial acima de 700 m²/g e abertura dos canais variando de 15 Å a 100 Å, o que pode ser controlado usando-se uma variedade de surfactantes e diferentes condições de reação (KHODAKOV et al., 2002). Os poros podem ser ordenados em arranjos hexagonais (MCM-41), cúbicos (MCM-48) ou laminares (MCM-50) (CORMA, 1997).

Das três estruturas descritas acima, a mais conhecida é a MCM-41, pois os outros membros são mais instáveis termicamente ou difíceis de serem obtidos (ZHAO et al., 1996). Sua síntese envolve como reagentes de partida uma fonte de silício, um agente mineralizante (geralmente hidroxilas), e um surfactante, responsável pela formação dos canais porosos. Existem muitas variações para o método de síntese. Atualmente, estes materiais podem ser preparados utilizando-se surfactantes neutros, aniônicos ou catiônicos e partindo de diversas fontes dos elementos desejados (CORMA, 1997).

O mecanismo original para a formação da estrutura MCM-41, proposto em 1992, foi chamado "*liquid crystal templating*" (LCT), pois análises de microscopia e difratometria de raios X destes materiais mostraram-se similares às obtidas para cristais líquidos surfactante/água ou fases micelares. Este mecanismo explora a região do solvente (água) criando continuamente paredes inorgânicas entre a estrutura cilíndrica do surfactante (Figura II.9). A encapsulação ocorre devido à entrada de espécies inorgânicas aniônicas na região do solvente para equilibrar a superfície catiônica hidrofílica das micelas. Alternativamente, a introdução destas espécies inorgânicas pode, por si só, intermediar a ordenação hexagonal (KRESGE et al., 1992). A condensação do silicato não é o fator dominante na formação da estrutura, pois esta é definida pela organização de moléculas de surfactante dentro de cristais líquidos micelares como *templates* para a formação da estrutura MCM-41. Por esta razão, os tipos de materiais que podem ser formados não são limitados a silicatos, nem devem ter necessariamente uma repetição de unidades básicas de construção (SBU's) nas paredes dos poros para formar uma repetição regular de poros na rede (BECK et al., 1992).

No entanto, as espécies aquosas de silicato não são irrelevantes à formação da M41S. As estruturas de cristais líquidos formadas nas soluções de surfactantes são altamente sensíveis às condições da solução. Parâmetros como força iônica, polarizabilidade, concentração de surfactante, carga, temperatura ou adição de co-surfactantes ou aditivos podem modificar as fases de soluções surfactantes de micelar para outra fase cristalina líquida. O material, após a síntese, contém as estruturas

micelares intactas (moléculas de surfactante em arranjo micelar) (BECK et al., 1992). Por isso, é necessário um tratamento térmico após a síntese para remoção do material orgânico, produzindo uma peneira molecular mesoporosa estável (KRESGE et al., 1992), como representado na Figura II.9.

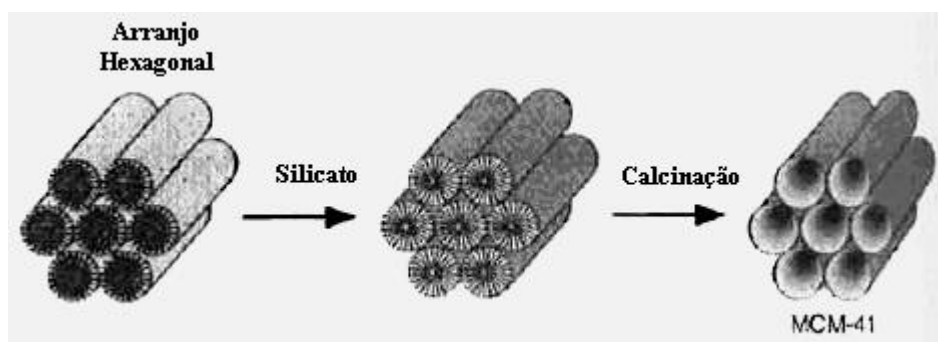


Figura II.9. Esquema do mecanismo LCT de formação da MCM-41 proposto por KRESGE et al. (1992).

Atualmente, o mecanismo LCT foi expandido graças ao esforço em se realizar uma análise mais específica, baseada em considerações gerais da formação e em morfologias detalhadas das mesoestruturas surfactante-silicato. HOLMES et al. (1998) estudaram a formação da MCM-41 utilizando análise de espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) durante a síntese do material. O mecanismo proposto está apresentado na Figura II.10.

No mecanismo proposto por HOLMES et al. (1998), a fonte de sílica (a) é atacada por íons hidroxilas em uma etapa lenta, levando à geração de oligômeros silicatos aniônicos em solução (b). Na ausência de surfactante, a sílica sólida e a solução de silicato se aproximam do equilíbrio. Com a presença do surfactante, os oligômeros silicatos reagem rapidamente com os cátions CTMA⁺ em um processo de agrupamento cooperativo, gerando a mesofase altamente hidroxilada MCM-41 embrionária. Inicialmente, esta é uma rede aberta o bastante de hastes micelares com simetria hexagonal aproximada e muitos grupos Si(OSi)₃, denominados Q₃ (c). Como ocorre a reação, aos poucos a rede torna-se cada vez mais entrelaçada para resultar a estrutura final (d). O grau de ordenação do produto final depende das condições de reação, mas será maior dependendo de fatores que promovem as reações de condensação do silicato, como altas temperaturas, diminuição da atividade da água e decréscimo de pH. A etapa final do processo ocorre na calcinação, quando, seguindo a termólise dos cátions

quaternários de surfactantes, os únicos grupos Q_3 significativos que permanecem são aqueles nas paredes dos poros que determinam a estrutura. Finalmente, concluiu-se que existe muito em comum entre a formação da MCM-41 e a precipitação de sílicas amorfas (HOLMES et al., 1998).

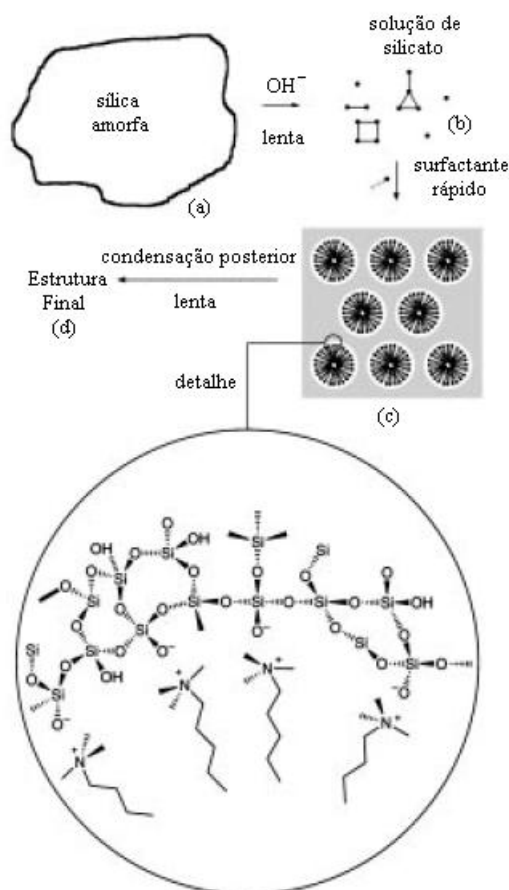


Figura II.10. Mecanismo sugerido por HOLMES et al. (1998) para a formação da MCM-41.

A variação na abertura de canais se dá de acordo com o tipo de surfactante usado na síntese com diferentes tamanhos de cadeia e pela adição de compostos orgânicos que promovem o crescimento dos poros, como o trimetilbenzeno. Neste caso, seria necessária uma grande quantidade destes agentes para a formação de materiais mesoporosos com poros maiores (acima de 45 \AA). O problema neste procedimento seria, além de um grande volume de reação, a necessidade de processos adicionais de separação e reciclagem dos compostos orgânicos. CORMA et al. (1997) desenvolveram um método de síntese para a MCM-41 sem a adição de auxiliares orgânicos, pelo ajuste da concentração do surfactante CTMABr (Brometo de cetil-trimetil-amônio), na

presença de cátions pequenos como TMA⁺, TEA⁺ ou Na⁺ e controlando as variáveis de cristalização.

A questão da abertura de canais ainda tem recebido atenção por parte dos pesquisadores, e hoje se sabe que é possível a preparação de MCM-41 com tamanho de canais maior, utilizando-se métodos novos onde se adiciona "sementes" como fonte de sílica durante a síntese. MOKAYA et al. (1999) propuseram a síntese de MCM-41 em dois passos: no primeiro, preparou-se o material da maneira convencional; em seguida, utilizou-se o material obtido como fonte de sílica em uma segunda receita. Com isso, obteve-se um material mais estável e com tamanho de cristais na faixa 400-600 Å. Quando os cristalitos de MCM-41 foram usados como "sementes" durante a síntese secundária, possivelmente as moléculas de *template* tenham se ligado à entrada dos canais da MCM-41 primária e promovido um aumento dos cristais paralelos aos canais e, conseqüentemente, um aumento dos cristais maiores se tornou possível.

II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Como as nanopartículas de cobalto apresentam um potencial de aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch, é importante conhecer suas propriedades e características físico-químicas. A escolha adequada de técnicas de caracterização deve ser feita levando-se em consideração a resolução, o tipo de informação e a complementaridade destas (OTUBO, 2005).

São descritas, a seguir, as técnicas que serão utilizadas na caracterização das amostras obtidas neste trabalho. Dentre estas, estão métodos tradicionais, como Espectrometria de Absorção Atômica, Difratomia de Raios X, Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂, Redução e Dessorção a Temperatura Programada (RTP e DTP/H₂), além de técnicas mais sofisticadas, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES). Em seguida, serão discutidas, brevemente, algumas técnicas que também podem ser utilizadas na caracterização de catalisadores, principalmente os nanoestruturados.

II.6.1. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica é, atualmente, uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação até de traços de elementos nas mais diversas amostras (BORGES et al., 2005). A técnica utiliza basicamente o princípio de

que átomos livres, no estado gasoso, gerados em um atomizador, são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral, como representado na Figura II.11. A quantificação obedece aos princípios da Lei de Beer:

$$A = abc \quad (4)$$

sendo: A a absorvância, b a distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra, c a concentração das espécies e a uma constante de proporcionalidade.

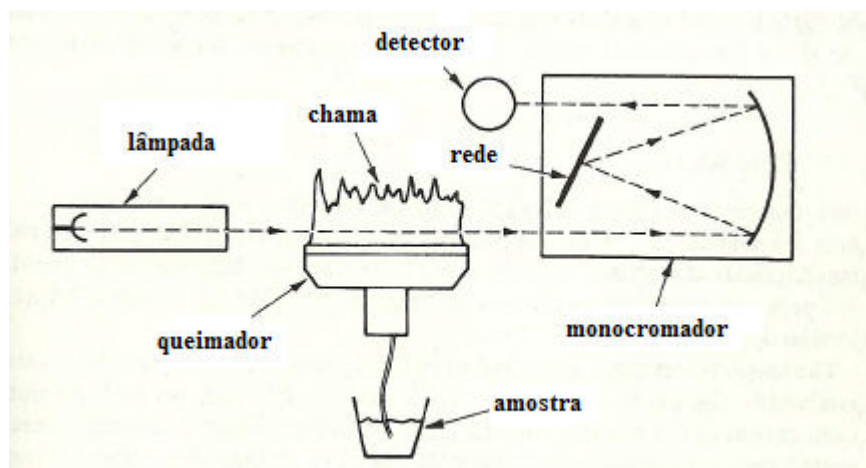


Figura II.11. Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção atômica (VANDECASTEELE e BLOCK, 1993).

Durante a análise, a solução é introduzida em uma chama sob a forma de finas gotículas, e aí sofre a dessolvatação, vaporização e atomização. O emprego da solução nebulizada permite a sua distribuição uniforme através do corpo da chama e a introdução de uma fração representativa da amostra (BORGES et al., 2005).

A excitação térmica se dá pela presença da chama, cujo combustível pode ser de acetileno, propano ou gás natural. A chama pode ser redutora, utilizando excesso de combustível, para elementos que formam óxidos refratários (por exemplo, Be, Mg, Ca, Al), ou oxidante, utilizando pouco gás combustível, para elementos mais voláteis e que formam óxidos (como Co, Au, Pd e Pt).

É necessária atenção em relação à lâmpada e a chama serem adequadas ao elemento que se deseja analisar. Além disso, o preparo dos padrões na faixa de leitura apropriada para o comprimento de onda utilizado deve ser realizado de maneira cuidadosa para uma calibração correta do equipamento. Entre as limitações da técnica, podem ser citados os fatos de esta ser destrutiva e não ser aplicável a alguns metais e semi-metais.

II.6.2. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ são úteis para a determinação das áreas superficiais e volumes dos poros, antes e depois da incorporação do metal nas estruturas.

O fenômeno da adsorção a pressões variadas se dá pela diminuição de entropia (ΔS), pois as moléculas adsorvidas de N₂ perdem graus de liberdade. Conseqüentemente, a entalpia (ΔH°) do sistema também diminui. Ou seja, a adsorção é um processo exotérmico, no qual a quantidade de gás adsorvido diminui com o aumento de temperatura.

A classificação do sistema de poros reflete no comportamento da isoterma de adsorção (BASTON, 2007), como pode ser observado na Figura II.12. Desta forma, um sólido poroso pode ser classificado como microporoso ($d < 2,0$ nm), mesoporoso ($2,0 < d < 50$ nm) ou macroporoso ($d > 50$ nm), de acordo com o formato da isoterma (YUNES, 2001):

- Isotherma do tipo I = sólidos microporosos;
- Isotherma do tipo II = sólidos não porosos ou macroporosos;
- Isotherma do tipo III = sólidos macroporosos com baixo calor de adsorção;
- Isotherma do tipo IV = sólidos mesoporosos, com presença de histerese;
- Isotherma do tipo V = sólidos mesoporosos, mas com baixo calor de adsorção;
- Isotherma do tipo VI = sólidos não porosos com superfícies uniformes.

Esta técnica é de fácil aplicação e interpretação dos resultados, fornecendo propriedades de grande relevância no estudo de materiais micro e mesoporosos. No entanto, a restrição ao uso reside nas hipóteses simplificadoras da equação BET, principalmente, na inadequação para sistemas microporosos, em que ocorre o preenchimento dos microporos e não só a adsorção do gás em multicamadas. Além disso, não fornece dados conclusivos sendo, portanto, uma técnica complementar de caracterização de catalisadores sintetizados.

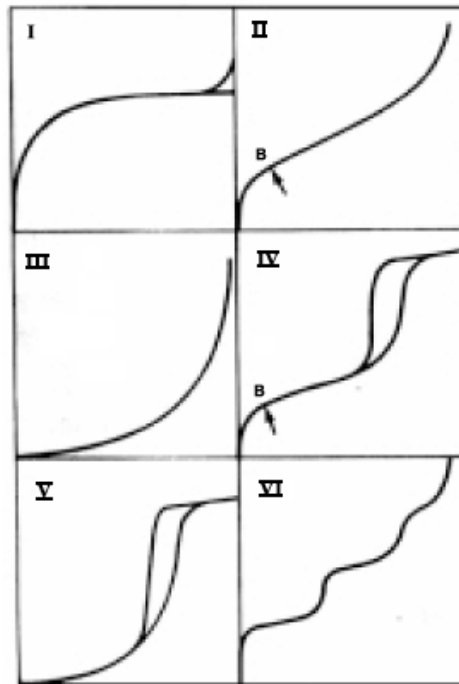


Figura II.12. Modelos de Isotermas de Adsorção (GREGG e SING, 1982).

II.6.3. Difractometria de Raios X (DRX)

O método de DRX é útil para a determinação de parâmetros de rede, identificação de fases e quantificação do grau de organização ou cristalinidade (BASTON, 2007).

A difratometria de Raios X é baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal, determinando-se a relação entre a radiação utilizada de comprimento de onda (λ) e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (5)$$

sendo: λ o comprimento de onda, d a distância entre os planos cristalinos e θ o ângulo de Bragg.

O cálculo do diâmetro médio de cristalitos pode ser realizado utilizando-se a Equação de Scherrer. No entanto, para nanopartículas a aproximação realizada pela equação de Scherrer é insuficiente para dar a distribuição de tamanho real, devido à ausência de periodicidade translacional. A Difractometria de Raios X é mais apropriada

no caso de super-retículos formados por nanopartículas, que apresentam a periodicidade estendida em três dimensões (OTUBO, 2005).

II.6.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

O método de caracterização por Redução a Temperatura Programada (RTP) com hidrogênio tem como fundamento a medida de consumo de hidrogênio (agente redutor) associada com a redução de espécies de óxidos presentes na amostra, quando submetida a aquecimento em condições de programação de rampas de aquecimento (BASTON, 2007). Um esquema do mecanismo básico de redução de um óxido metálico está apresentado na Figura II.13.

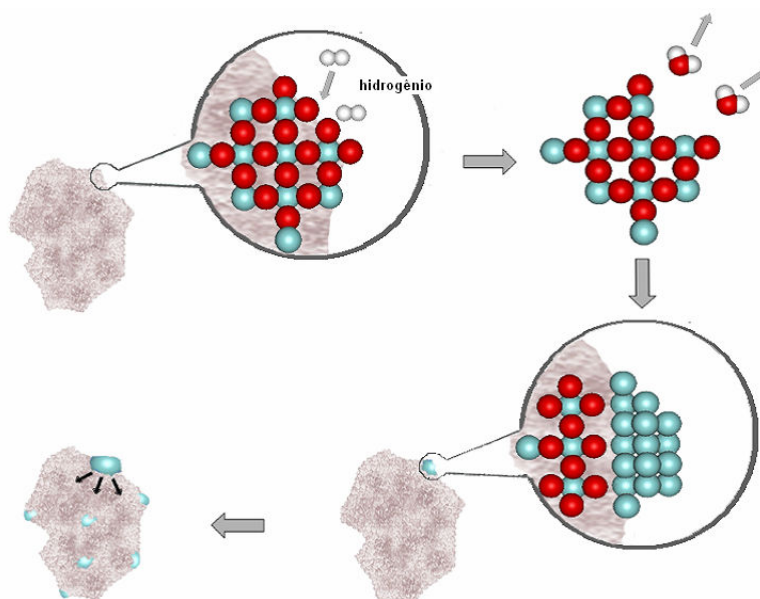


Figura II.13. Mecanismo básico de redução de um óxido metálico durante a análise de RTP (CORDERO, 2001).

Esta técnica é de fácil execução, rápida e de baixo custo operacional. Como a maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, o RTP pode ser utilizado tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra e a interação do metal com a superfície do suporte, como para o estudo do mecanismo de redução propriamente dito.

Durante a análise, o consumo de hidrogênio é medido e cada máximo obtido está associado a um processo de redução diferente. A área abaixo da curva do gráfico de sinal recebido pelo detector em função da temperatura será proporcional ao total de

hidrogênio consumido na redução das espécies em estudo. No entanto, a aplicação quantitativa da técnica requer uma calibração com amostra padrão (CORDERO, 2001).

II.6.5. Dessorção a Temperatura Programada (DTP/H₂)

Entre as técnicas de caracterização utilizando programação de temperatura está a dessorção de hidrogênio. O método é aplicado a um sistema no qual o processo de adsorção é irreversível, e a programação da temperatura leva a reações superficiais.

Basicamente, o experimento envolve a adsorção de uma ou mais espécies moleculares sobre a superfície da amostra em temperaturas baixas ou brandas. Ao aquecer-se a amostra de maneira controlada, de preferência com uma rampa linear de temperatura, controla-se a evolução das espécies que desorvem da superfície, retornando à fase gasosa.

A evolução desta técnica levou à escolha do detector tipo espectrômetro de massas quadrupolo, sendo todo o processo acompanhado computacionalmente, monitorando a quantidade de possíveis produtos. Os dados obtidos desta análise consistem na variação da intensidade de cada fragmento de massa gravado como uma função do tempo ou da temperatura. A área abaixo do pico é proporcional à quantidade originalmente adsorvida, e a cinética de dessorção fornece informações sobre o estado de agregação das espécies. Além disso, as posições dos picos são atribuídas às entalpias de adsorção, isto é, às forças de ligação das espécies ligadas à superfície (http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_6.htm). Com isso, é possível a obtenção de informações sobre a interação entre o suporte e a fase metálica de acordo com os diferentes sítios presentes na amostra.

II.6.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma técnica útil na obtenção de imagens diretas das nanopartículas, podendo ser utilizada para a determinação do tamanho, forma e dispersão das partículas, revelando informação sobre a composição e estrutura interna destas partículas. A análise de MET permite observar os defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (SCHEEREN, 2006).

Nesta técnica, uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme; a energia dos elétrons está na faixa de 60 keV – 150 keV para um microscópio tradicional, ou 200 keV - 3 MeV no caso de

microscópios de intermediária ou alta voltagem. O feixe de elétrons é gerado por um canhão de elétrons por meio da emissão termo-iônica (aquecimento de um filamento) ou emissão de campo (pontas de filamento de tungstênio). Um sistema com dois estágios de lentes condensadoras permite a variação da abertura de iluminação e a área da amostra que será iluminada. A resolução pode variar entre 0,2 a 0,1 nm, tornando-se possível, em alguns casos, fazer imagens de átomos pesados e determinar o tamanho e forma das nanopartículas (OTUBO, 2005).

Nesta técnica, os elétrons interagem fortemente com os átomos por meio de espalhamentos elásticos e inelásticos. Os espalhamentos elásticos (Figura II.14a) são os mais importantes dentre as interações que criam o contraste na imagem MET, em que os elétrons são espalhados elasticamente pelos átomos da amostra por forças coulombianas. O caminho livre médio dos elétrons vai depender do número atômico do átomo espalhador. O espalhamento inelástico é um termo generalizado que se refere a qualquer processo, no qual os elétrons tenham uma perda detectável de energia, como excitação de plasmon, excitação de um ou mais fônons, ejeção de elétrons de camadas internas ou externas (OTUBO, 2005).

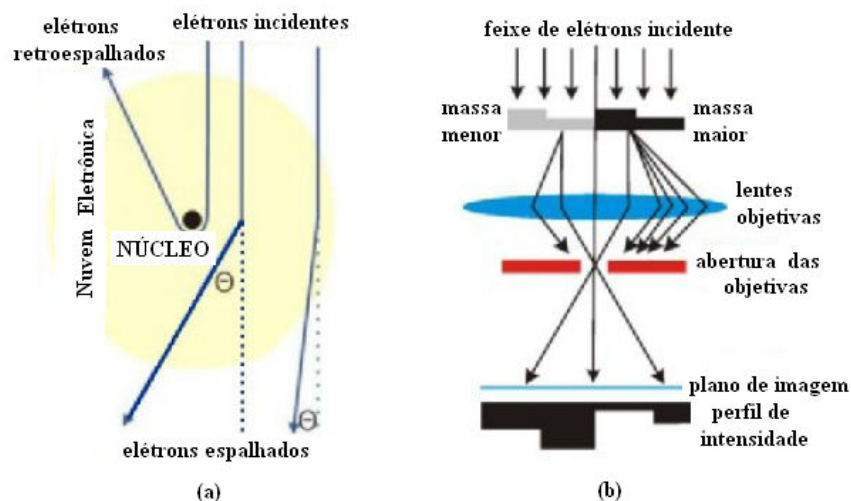


Figura II.14. Esquema (a) do espalhamento elástico – interação dos elétrons com um átomo da amostra e (b) da formação da imagem por MET (adaptado de OTUBO, 2005).

Na Figura II.14b observa-se a formação da imagem por MET. A propagação da energia e o ângulo de alcance terão sido afetados pelos espalhamentos elásticos e

inelásticos da amostra. Para filtrar os elétrons espalhados em diferentes ângulos, regula-se a abertura da lente objetiva, ou inclina-se a amostra, melhorando o contraste para facilitar a visualização da imagem.

Como desvantagem, a técnica apresenta dificuldades tais como a preparação de amostras, o aparecimento de problemas devido ao uso de alto vácuo e a possível influência do feixe de elétrons na amostra. Além disso, é necessária muita atenção na atribuição de imagens como representativas da amostra, por se tratar de imagens de áreas muito diminutas (OTUBO, 2005).

II.6.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região UV-Visível (ERD-UV ou DRS)

Os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas possuindo, geralmente, elevadas áreas superficiais. Situação esta que gera grandes perturbações nos espectros de absorção, originadas pelo espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultra-violeta. É exatamente este fenômeno que abre perspectivas de utilização da Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD-UV ou DRS) para estudo e caracterização de sólidos, e, por conseguinte, na aplicação aos catalisadores (ALVES, 2001).

Por meio da espectroscopia de absorção no UV-Vis, pode ser realizada uma investigação das propriedades eletrônicas do material. A técnica envolve a absorção da radiação ultravioleta/visível, que compreende a faixa de 180 a 780 nm, pela espécie, causando a promoção de elétrons do estado eletrônico fundamental para o estado excitado (OTUBO, 2005). A luz espalhada pela amostra e a da referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), situada no topo da esfera (ALVES, 2001). Esta situação é esquematicamente ilustrada na Fig. II.15. O espectro é obtido pela irradiação da luz através da amostra e o espectro de absorção é dado pela razão da intensidade da radiação que passa pela amostra e pela referência, nesta faixa de comprimentos de onda (OTUBO, 2005).

As medidas dos espectros de absorção, na região do visível e ultra-violeta de soluções, aquosas ou não, de compostos moleculares, complexos ou compostos contendo metais de transição d, não oferecem a menor dificuldade (ALVES, 2001).

O espectro de absorção é usualmente obtido por meio do monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e transmitida (I). Assim como o espectro de absorção atômica, os resultados seguem a lei de Beer (equação 4), em que $\log(I_0/I)$ é proporcional à absorbância (ALVES, 2001).

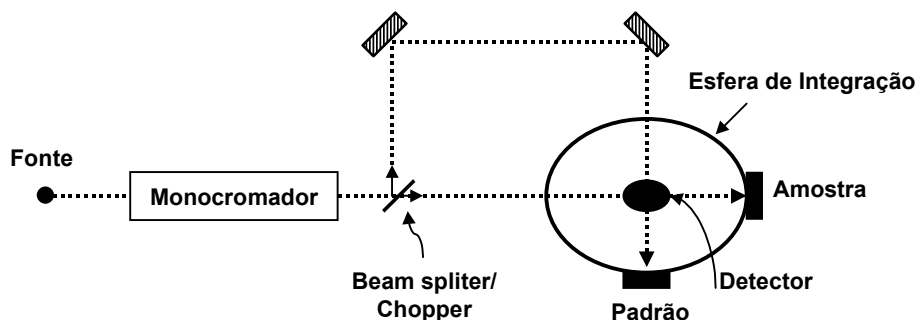


Figura II.15. Visão esquemática de um espectrofotômetro com a esfera de integração (ALVES, 2001).

No caso das nanopartículas ocorre um tipo de interação com a radiação eletromagnética, que causa a oscilação coletiva dos elétrons de condução, induzindo à formação de momentos dipolo pelo carregamento da superfície. Desta interação resulta um comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmon da superfície. Para que isto ocorra, é necessário que existam elétrons de condução livres (OTUBO, 2005).

A obtenção dos espectros de amostras sólidas, em casos bastante favoráveis, pode ser feita por meio de técnicas de amostragem de pastilha de KBr ou emulsões em Nujol, como usados na espectroscopia FTIR. Todavia, de acordo com ALVES (2001), os espectros de emulsões de Nujol são de baixa qualidade, baixa reprodutibilidade, e os parâmetros da lei de Beer perdem o seu significado inicial.

II.6.8. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X não requer ordem à longa distância nas amostras, sendo ideal para a caracterização de materiais nanométricos. As análises de suas diferentes regiões, XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), podem fornecer informações tais como o estado de oxidação dos átomos e a distância interatômica (tanto do núcleo quanto da casca das nanopartículas) (OTUBO, 2005).

A utilização de luz síncrotron possibilitou um grande salto no uso dessas técnicas, uma vez que a fonte de luz síncrotron gera elétrons de alta energia ($E > 1 \text{ GeV}$), essencial para se obter espectros com uma boa relação sinal/ruído. A fonte de luz é o conjunto de equipamentos que, operados de maneira simultânea, gera a luz síncrotron. Até meados dos anos 80 a utilização de espectroscopia de absorção de raios X era limitada pela baixa energia das fontes convencionais de radiação contínua e fluxo de fótons sobre a amostra, em geral seis vezes menor (RIBEIRO et al., 2003).

A espectroscopia de absorção de raios X se baseia na interação de um feixe de fótons de raios X com os elétrons de níveis mais internos do átomo absorvedor (camadas K ou L). Quando a energia dos fótons incidentes é suficiente para excitar um elétron de um nível mais interno para um estado vacante excitado ou para o contínuo (depois da borda de absorção), ocorre um aumento abrupto na intensidade de absorção, denominado limiar de energia ou borda de absorção. A energia da borda de absorção é dependente da energia de ligação do elétron arrancado, sendo então característico de cada elemento. Um espectro típico de XAS é mostrado na Figura II.16, na qual podem ser observadas as regiões de pré-borda e borda de absorção, seguidas pelas transições para o estado contínuo, que se dividem na região de XANES (até 50 eV acima da borda de absorção) e EXAFS (na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção) (OTUBO, 2005).

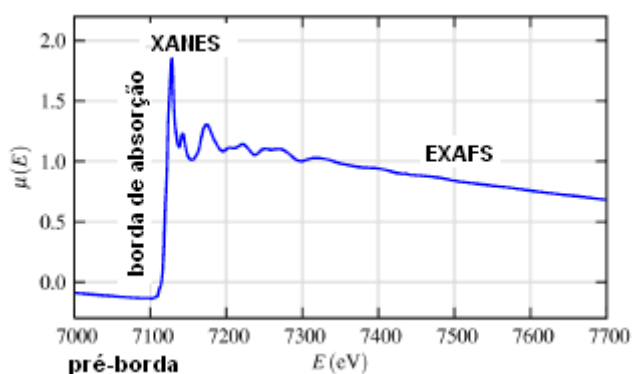


Figura II.16. Espectro típico de XAS, com a divisão das regiões XANES e EXAFS (adaptado de NEWVILLE, 2004).

A região do XANES fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação, a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor (OTUBO, 2005). A análise de XANES pode ser

realizada comparando-se seus espectros com padrões conhecidos, o que pode fornecer informações em relação aos estados de oxidação ou fases formadas. Na região de EXAFS, podem ser obtidas informações sobre o arranjo atômico de vários tipos de materiais como o número de coordenação e as distâncias interatômicas do átomo estudado, permitindo uma estimativa da desordem local do sistema (RIBEIRO et al., 2003). As medidas podem ser feitas tanto sob pressão atmosférica quanto sob vácuo.

II.6.9. Outras Técnicas de Caracterização

A quantidade média de ligantes e a porcentagem de recobrimento das partículas podem ser obtidas pela análise térmica (ATG) (OTUBO, 2005). Esta técnica mede a perda ou o ganho de massa do material como função da temperatura. Conforme o material é aquecido, pode perder massa, devido simplesmente à secagem ou a reações químicas que liberam gases. A análise DSC permite a determinação de propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal-gás, entre outros (BASTON, 2007).

Em alguns casos, agentes estabilizantes (protetores) existentes ao redor das partículas de metais de transição podem ser caracterizados por espectroscopia Raman, por adsorção de piridina (SCHEEREN, 2006). A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica, de alta resolução, que fornece informações químicas e estruturais de compostos orgânicos ou inorgânicos. A análise se baseia na dispersão da luz por um material ao incidir sobre este um feixe de luz monocromático. Uma pequena porção é dispersada inelasticamente, causando mudanças na frequência característica do material analisado. Trata-se de uma técnica de análise que se realiza diretamente sobre a amostra, não sendo necessário uma preparação especial, além de não ser destrutiva.

Na caracterização de nanopartículas, a microscopia de varredura por sonda fornece a topografia das nanopartículas depositadas sobre um substrato. Em suas imagens, é possível determinar a altura e o diâmetro das nanopartículas (núcleo+casca) (OTUBO, 2005). A técnica envolve o arraste de uma sonda de ponta extremamente fina ao longo da amostra, muito próximo a sua superfície. Para amostras condutoras, a corrente de tunelamento entre a amostra e a ponta da sonda pode ser monitorada e mantida constante. A sonda, ao se aproximar de uma porção elevada da amostra, se move para cima, e volta. Deste modo, fazendo a varredura sobre a área da amostra, um mapa da superfície pode ser produzido. Com uma preparação apropriada da amostra e

utilizando-se equipamentos de alto desempenho em um ambiente livre de vibrações, é possível até se obter imagens com resolução atômica (OTUBO, 2005).

Existem dois módulos básicos de microscopia de varredura por sonda: microscopia de tunelamento (STM) e microscopia de força atômica (AFM) (TOMA, 2004). Quando a amostra não é condutora, o modo de força atômica deve ser usado, no qual a ponta da sonda está essencialmente tocando a superfície. Esta pode ser mapeada por uma interação fraca entre a ponta e a amostra. No modo AFM, a resolução é bem menor do que no modo tunelamento (STM) (OTUBO, 2005).

É possível determinar a camada de ligante estabilizante, subtraindo o diâmetro médio determinado por microscopia de varredura de tunelamento do diâmetro médio determinado por microscopia eletrônica de transmissão. A combinação destas técnicas demonstra ser um caminho para a determinação do diâmetro médio de partículas (SCHEEREN, 2006).

De acordo com AIKEN III e FINKEN (1999), existe, também, a possibilidade da utilização de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para dois casos: o estudo de átomos do núcleo metálico e o estudo dos ligantes em torno da nanopartícula. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica importante para a investigação a nível molecular, permitindo obter informações estruturais e dinâmicas para qualquer estado da matéria. A técnica determina estruturas tridimensionais de moléculas, se baseando na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência na faixa de 4 a 900 MHz. O estudo dos ligantes em torno das nanopartículas tem apresentado resultados mais relevantes, porém o estudo dos núcleos metálicos é um pouco mais difícil, devido à interação do núcleo com elétrons de condução, o que pode causar uma variação na frequência.

Foram apresentadas, brevemente, algumas das principais técnicas aplicadas às caracterizações de nanopartículas livres e de catalisadores em geral. Utilizando estas técnicas, acredita-se obter informações importantes sobre tamanho, forma, estado de oxidação e dispersão no suporte das nanopartículas preparadas, além das informações inerentes ao catalisador preparado, como composição química, características texturais, organização, cristalinidade, presença de sítios metálicos, reducibilidade, propriedades eletrônicas e estrutura superficial.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram selecionados trabalhos da literatura considerados relevantes para o desenvolvimento desta tese. Na seção III.1 estão apresentados alguns estudos sobre os parâmetros que influenciam na Síntese de Fischer-Tropsch que devem ser levados em consideração. Cabe lembrar que a influência de parâmetros como temperatura, pressão, razão H_2/CO , adição de promotores e velocidade espacial não foram discutidos porque não serão avaliados neste trabalho. A seção III.2 mostra alguns estudos sobre a influência da porosidade do suporte no desempenho dos catalisadores de cobalto para a reação. As seções III.3 e III.4 trazem trabalhos relevantes em relação à influência do tamanho de partículas metálicas e métodos de preparação de nanopartículas descritos pela literatura, respectivamente. Finalmente, a seção III.5 apresenta algumas metodologias de incorporação de metal durante a síntese da peneira molecular mesoporosa com formação *in situ* de nanopartículas metálicas.

III.1. INFLUÊNCIA DO TEOR DE COBALTO E REDUCIBILIDADE NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Como apresentado anteriormente, o processo GTL compreende três etapas: geração de gás de síntese, Síntese de Fischer-Tropsch e Beneficiamento. Na Síntese de Fischer-Tropsch ocorre a hidrogenação do monóxido de carbono a hidrocarbonetos. É essencial que o rendimento a metano, nesta etapa, seja minimizado. Em princípio, catalisadores que favorecem a formação de ligações carbono-carbono têm sido

preferidos para a minimização da produção de metano, mas os produtos obtidos são tipicamente ceras que requerem processamentos posteriores (JOHNS et al., 2001).

A decomposição do precursor de cobalto, particularmente quando o catalisador é preparado por impregnação com nitrato, leva à formação do espinélio Co_3O_4 . A redução desta fase ao cobalto metálico ocorre em duas etapas, passando pela formação do CoO como uma fase intermediária. A temperatura necessária para a completa redução do CoO depende fortemente do tamanho da partícula e da existência de ligações químicas com a superfície (que indicam o grau de interação metal-suporte). Em sistemas com fortes interações metal-suporte, a formação de silicatos pela reação entre o cobalto e o silício do suporte deve ser levada em consideração. Estas espécies de silicato podem ser reduzidas apenas em temperaturas bem acima das aplicadas tipicamente na redução de catalisadores para a SFT (350-450 °C) e, assim, sua formação diminui o número de sítios disponíveis de Co^0 para a reação (MARTÍNEZ e PRIETO, 2009).

BECHARA et al. (2001) estudaram a influência da temperatura de redução de catalisadores de cobalto em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre os valores de probabilidade de crescimento da cadeia (α). Para isso, foram testados catalisadores com diferentes teores metálicos e calcinados em temperaturas diferentes. Foi observado que a produção de hidrocarbonetos de alta massa molar aumentou com o aumento da temperatura de redução e, da mesma forma, diminuiu com a redução desta temperatura. O aumento da produção de hidrocarbonetos foi atribuído à presença de reações secundárias de reinserção de olefinas. Em concordância com este fato, o fator de probabilidade de crescimento de cadeia (α) aumentou progressivamente com o grau de redução do catalisador.

O preparo dos catalisadores é uma das etapas mais importantes do processo catalítico. Esta etapa requer alguns passos como impregnação, calcinação e redução. Após a redução, o catalisador torna-se ativo para as reações. Na etapa de calcinação são formadas as espécies óxidas precursoras dos futuros sítios para as reações. Estas espécies precursoras influenciam diretamente a reducibilidade dos catalisadores e afetam suas propriedades catalíticas, tais como atividade, seletividade e estabilidade (MENDES, 2000). De fato, SOLED et al. (2003) observaram que a dispersão do cobalto e a estabilidade do suporte influenciaram na atividade e estabilidade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Por outro lado, o tipo de suporte, de precursor e as técnicas de preparação de catalisadores influenciaram na seletividade.

Um modelo para distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch proposto por NIJS e JACOBS (1980), foi baseado na hipótese da influência da distribuição e do tamanho da partícula do metal sobre o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos. O modelo foi aplicado, experimentalmente, para catalisadores de rutênio sobre alumina. Foi concluído que distribuições de tamanhos de partículas metálicas amplas sobre o catalisador tendem a produzir hidrocarbonetos com baixo número de carbono.

IGLESIA (1997) e IGLESIA et al. (1993) estudaram a influência das propriedades catalíticas, tais como densidade de sítios ativos e tamanhos de partículas metálicas, no crescimento da cadeia e na readsorção de olefinas. Catalisadores de cobalto com alta densidade de sítios catalíticos e sob a forma de grandes tamanhos de partículas metálicas inibem o crescimento da cadeia. Isto ocorreria devido às limitações difusionais, provocadas pela formação de líquido sobre os poros catalíticos, ocasionando esgotamento dos monômeros (CO) sobre a superfície do catalisador.

Segundo KHODAKOV et al. (2003), é usualmente sugerido que o tamanho do metal suportado e das partículas de óxido e deste modo seu comportamento catalítico sejam principalmente afetados pelo total de metal contido no catalisador suportado. É assumido que um aumento do teor de metal pode, quase que automaticamente, resultar baixa dispersão do metal.

Nesta mesma linha, MARTÍNEZ et al. (2003) verificaram a influência do teor de cobalto (10-40 % m/m), dos sais precursores e de promotores (Re, Mn) em sílica SBA-15 para a Síntese de Fischer-Tropsch. Foi observado que com o aumento do teor de cobalto a dispersão de Co^0 , calculado pelo tamanho médio das partículas de Co_3O_4 , diminui significativamente. Além disso, a reducibilidade, de acordo com análises de TPR, aumentou. No entanto, a atividade intrínseca do Co^0 permaneceu constante ao serem testados os catalisadores na reação. Um gráfico relacionando a atividade na reação com a porcentagem de dispersão (Figura III.1) indica que há uma tendência de aumento no desempenho do catalisador com um aumento da dispersão do cobalto metálico. Este comportamento comprova que altos teores de metal, além de economicamente inviável, causam a formação de aglomerados metálicos resultando menor dispersão e, conseqüentemente, menor atividade para a SFT.

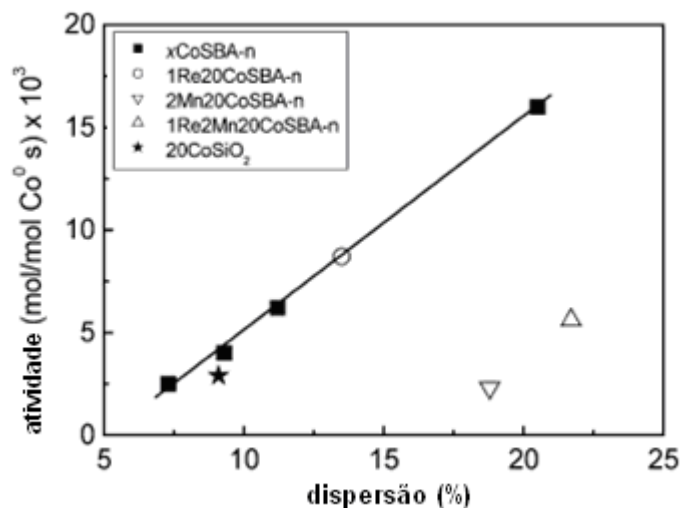


Figura III.1. Atividade na Síntese de Fischer-Tropsch em função da dispersão de Co^0 nos catalisadores preparados por MARTINEZ et al. (2003).

Este comportamento foi confirmado por LI et al. (2006), que testaram catalisadores de cobalto suportados em MCM-48, nos teores de 5, 10 e 15% (m/m), na Síntese de Fischer-Tropsch. A quantidade de cobalto incorporado influenciou na reducibilidade e desempenho catalítico, de forma que a amostra com teor 5% apresentou baixos valores de atividade na reação e alta seletividade a metano, devido à baixa reducibilidade das partículas. Um aumento no teor favoreceu o desempenho na reação, mas para o teor maior que 10% o desempenho foi afetado. Assim, concluiu-se que a extensão de redução é um dos fatores chave na conversão de CO e no crescimento da cadeia de produtos.

III.2. INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA MESOPOROSA DO SUPORTE

BECHARA et al. (2001) estudaram a influência da porosidade do suporte sobre a atividade e a seletividade a produtos na síntese de Fischer-Tropsch. Foram utilizados suportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial em pó e em *pellets*, fornecidos por diferentes fabricantes. As amostras possuíam diferentes diâmetros de poros ($d_p < 0,01 \mu\text{m}$ e $d_p > 0,05 \mu\text{m}$). Foi observado que amostras com poros de tamanho reduzido resultaram baixas dispersões de cobalto, principalmente, nas regiões periféricas das partículas de catalisador. Concluiu-se que as atividades dos catalisadores, principalmente em *pellets* são extremamente influenciadas pela porosidade do suporte.

Para mostrar que a estrutura mesoporosa do catalisador pode produzir um impacto significativo na dispersão do cobalto, na reducibilidade e no desempenho catalítico do que um simples aumento do teor total de cobalto contido no catalisador, KHODAKOV et al. (2003) utilizaram catalisadores de cobalto suportados em sílica mesoporosa SBA-15, com distribuição de tamanho de poros estreita, e sílica Cab-osil (comercial), com uma distribuição mais larga de poros. Os teores mássicos testados para cada suporte foram de 5, 10, 20, 25, 35 e 50% de cobalto. Por meio das larguras dos picos de difração de raios X, foram calculados os valores de tamanho médio de cristalitos pela equação de Scherrer. Os resultados mostraram que na SBA-15 o tamanho médio dos cristalitos de Co_3O_4 variou entre 10 e 12 nm, chegando até mais de 35 nm para o teor de 50% (m/m). Para a sílica comercial Cab-osil, os tamanhos variaram entre 25 e 42 nm. Para avaliar uma possível contribuição da estrutura mesoporosa do suporte para a dispersão do óxido de cobalto, os tamanhos de cristalitos de Co_3O_4 foram comparados sob as mesmas densidades superficiais de cobalto (número de átomos de cobalto dividido pela área superficial específica BET), como pode ser observado na Figura III.2.

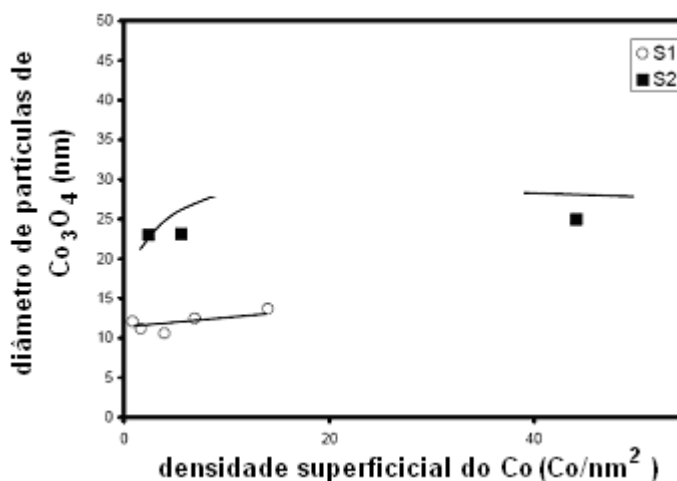


Figura III.2. Diâmetros médios de cristalitos de Co_3O_4 suportados em SBA-15 (S_1) e Cab-osil (S_2), como função das densidades superficiais de cobalto (KHODAKOV et al., 2003).

Verificaram-se que os tamanhos das partículas de óxido suportadas dependem do tamanho de poros da sílica. A densidade superficial do cobalto não parece apresentar um efeito significativo na dispersão metálica em teores mássicos moderados (<30%). Estes

resultados mostram que uma distribuição larga no tamanho de poros pode facilitar a sinterização e, como consequência, uma diminuição na dispersão de metal.

Foi calculado, também, o parâmetro rendimento cobalto-tempo, definido como a atividade na SFT normalizada pelo número de átomos de cobalto no reator. O menor rendimento cobalto-tempo da sílica mesoporosa comercial Cab-osil, com ampla distribuição de tamanho de poros, foi atribuída a grandes partículas de cobalto obtidas a altas densidades do metal. Em densidades superficiais moderadas de cobalto (5-15 Co/nm²), o rendimento cobalto-tempo foi maior em catalisadores de Co suportados na sílica mesoporosa SBA-15, previsto para altas dispersões do metal.

Para cada suporte, as seletividades aos hidrocarbonetos foram independentes da densidade superficial do cobalto em uma grande faixa de teores deste metal. As amostras de SBA-15 apresentaram uma menor seletividade a metano e maior seletividade a hidrocarbonetos C₅₊. Além disso, os valores do fator probabilidade de crescimento da cadeia (α), apresentados por estes catalisadores, foram maiores. A partir dos dados apresentados, KODHAKOV et al. (2003) puderam concluir que o comportamento catalítico do cobalto suportado em sílica na síntese de Fischer-Tropsch é dependente da natureza das espécies de cobalto, do tamanho das partículas e da estrutura mesoporosa do suporte.

PÉREZ-ZURITA et al. (2005) avaliaram o desempenho catalítico na Síntese de Fischer-Tropsch de sólidos mesoporosos do tipo HMS e AIHMS, variando-se a razão Si/Al, com um teor fixo de cobalto (10% m/m). Os materiais foram preparados pelo método sol-gel e testados em leito fixo. Estes apresentaram área superficial alta e distribuição homogênea de poros, com uma atividade catalítica maior que a de uma sílica comercial (Gomasil-200). Em relação à variação na razão Si/Al, a acidez introduzida pelo alumínio incorporado à estrutura da peneira não teve nenhum efeito significativo na distribuição de produtos. Porém, a conversão aumentou ligeiramente com a diminuição da razão Si/Al, reforçando a influência positiva da acidez sobre a atividade do catalisador.

SZEGEDI et al. (2008) verificaram o efeito da impregnação do cobalto pós-síntese em materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15, com propriedades texturais diferentes, para a hidrogenação do tolueno. Os suportes convencionais foram preparados por procedimento hidrotérmico e MCM-41 com morfologia esférica pelo método sol-gel. O cobalto foi incorporado nas estruturas por impregnação úmida, no teor de 5,5% (m/m). Foi observado que a química da superfície (quantidade de grupos SiOH isolados)

e a topologia das estruturas determina as espécies de óxido de cobalto formadas após a calcinação das amostras. Foram formados dois tipos de espécies de cobalto no suporte. Na amostra de MCM-41 com maior tamanho de poros foram formadas partículas de Co_3O_4 facilmente redutíveis, garantindo a presença de sítios ativos em quantidade suficiente, com boa dispersão. Em amostras de MCM-41 com morfologia esférica e de SBA-15 foram formadas espécies de óxido e de Co^{2+} altamente dispersas, mas com forte interação com o suporte e baixa reducibilidade. Foi concluído que a formação destas espécies é favorecida pela presença de alta quantidade de grupos silanóis nestes suportes e sua interação com o complexo aquoso de cobalto durante o procedimento de impregnação.

Como é conhecido que o precursor escolhido para a preparação de catalisadores de cobalto influencia na dispersão das partículas, PANPRANOT et al. (2003) prepararam amostras de Co/MCM-41 por impregnação úmida a partir de nitrato, cloreto, acetato e acetilacetato de cobalto, com teores de 8% (m/m). Utilizando precursores orgânicos, como acetato e acetilacetato de cobalto, as partículas formadas apresentaram tamanhos menores, distribuídas uniformemente nos poros da MCM-41. No entanto, estas amostras apresentaram a formação de silicatos de cobalto durante a redução em H_2 devido ao vapor gerado, o que resultou em menores valores de atividade na SFT. As amostras preparadas a partir do cloreto de cobalto apresentaram os maiores tamanhos de partículas, resultando baixa dispersão metálica, além da presença de Cl^- residual, bloqueando os sítios ativos. O resultado parecia indicar que existe um valor ótimo de tamanho de partículas de cobalto e de dispersão para maximizar a acessibilidade aos sítios durante a redução. Foi concluído que o nitrato de cobalto é o melhor precursor para a preparação de catalisadores de cobalto por impregnação úmida, pois estes apresentaram uma maior quantidade de cobalto reduzido. Devido a este fator, estes catalisadores apresentaram maiores valores de atividade na hidrogenação do CO.

KHODAKOV et al. (2002) estudaram os efeitos do tamanho de poros na estruturação de espécies de Co e no comportamento catalítico deste Co suportado em sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, em comparação com sílicas comerciais Aerosil e Cab-o-sil. Todas as amostras foram preparadas com teores mássicos de 5% de cobalto. Os resultados obtidos mostraram uma influência forte da porosidade na estrutura, na reducibilidade e no comportamento catalítico das espécies de Co suportadas. Além disso, observou-se que poros menores levaram a aglomerados de Co suportados de tamanho menor, porém, com uma reducibilidade menor em hidrogênio. Os testes

catalíticos mostraram que as espécies de Co em sílicas comerciais, com poros estreitos, são menos ativas na SFT e apresentam uma seletividade a metano maior do que partículas grandes de Co em suportes de poros maiores (MCM-41 e SBA-15). Este comportamento para materiais de poros estreitos se deve à reducibilidade menor das pequenas partículas de cobalto.

III.3. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE COBALTO

Em um estudo recente, BEZEMER et al. (2006) estudaram a influência do tamanho de partículas metálicas de Co na faixa 2,6-27 nm, no desempenho frente à Síntese de Fischer-Tropsch, utilizando como suporte nanofibras de carbono (material inerte). A preparação dos catalisadores envolveu diferentes métodos: impregnação a seco, adsorção iônica e precipitação-deposição homogênea. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas e sua avaliação catalítica foi conduzida em pressão atmosférica e a 35 bar. Foram construídos gráficos avaliando a influência do tamanho de partículas na atividade do catalisador na Síntese de Fischer-Tropsch, como pode ser observado na Figura III.3 (1 bar). Pode-se observar que a atividade apresenta um valor máximo para um diâmetro de partículas de 6 nm. Para valores maiores que este a atividade do catalisador decai com o aumento do diâmetro de partícula. Para partículas menores que 6 nm, observa-se um efeito inverso, pois, segundo BEZEMER et al. (2006), nesta faixa estas partículas de Co metálico sofrem oxidação nas condições de reação.

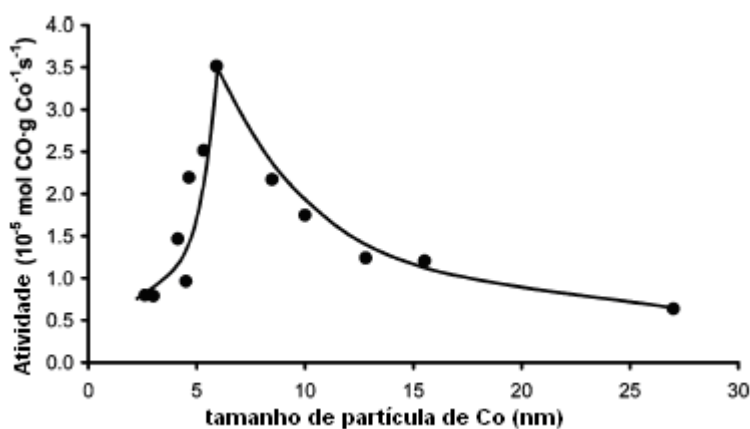


Figura III.3. A influência do tamanho da partícula de cobalto na atividade normalizada para o teor de cobalto (220 °C, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 1 bar) (BEZEMER et al., 2006).

BEZEMER et al. (2006) verificaram, ainda, que na hidrogenação do CO os valores da frequência de reação (TOF) foram independentes dos tamanhos de partículas para catalisadores com tamanhos maiores que 6 nm (1 bar) ou 8 nm (35 bar) (Figura III.4). Isto indica que um tamanho mínimo de partículas de Co é requerido para a utilização na Síntese de Fischer-Tropsch. Portanto, é interessante usar métodos de síntese com ligantes que permitam o controle do tamanho de partículas.

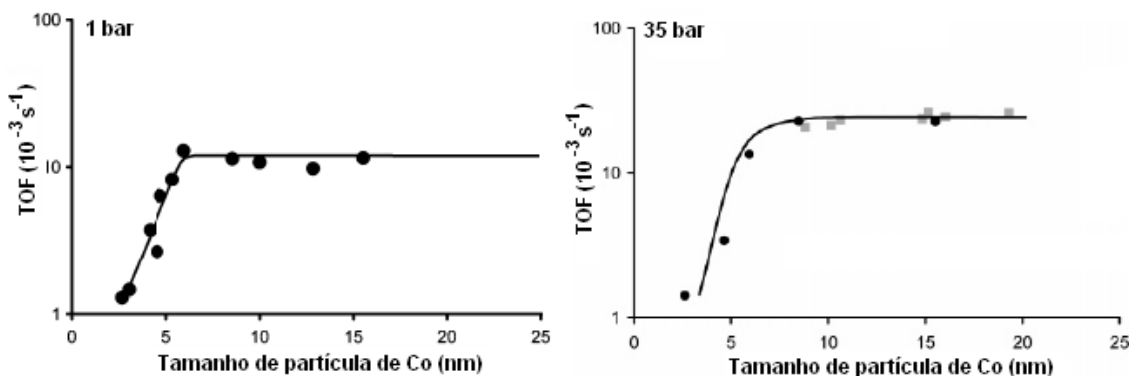


Figura III.4. Influência do tamanho de partícula de Co no valor de TOF durante a SFT (BEZEMER et al., 2006).

Segundo SAIB et al. (2006), a oxidação do cobalto durante a SFT é o maior processo de desativação destes catalisadores. Para um estudo detalhado, SAIB et al. (2006) retiraram o catalisador Co/Pt/Al₂O₃ de um reator de leito de lama, após a SFT em condições comerciais. Este catalisador foi caracterizado por espectroscopia de absorção de raios X (XANES) e apresentou diâmetro médio de partículas de 6 nm. Os espectros obtidos para as amostras retiradas em diferentes momentos estão apresentados na Figura III.5. Pode ser observado que o catalisador não sofreu oxidação nas condições de reação, até o 140º dia.

Para avaliar a evolução da borda K do cobalto durante a Síntese de Fischer-Tropsch, SAIB et al. (2006) simularam o efeito do tamanho de partículas no espectro de XANES usando o pacote computacional FEFF. Foi observado que partículas de Co⁰ e CoO maiores que 2 nm não sofrem mudanças significativas nos espectros. Uma quantificação usando uma combinação linear dos compostos de referência foi realizada, mostrando que para os cristalitos de 6 nm a etapa de retirada do oxigênio do CoO resultando em Co⁰ é facilitada o suficiente para prevenir a oxidação, além de algumas partículas não reduzidas de Co serem reduzidas. Assim, a oxidação é fortemente

dependente do tamanho das partículas de cobalto no catalisador e esta, por sua vez, pode ter um papel importante no mecanismo de desativação de cristalitos de cobalto, principalmente acima de 6 nm, nas condições estudadas.

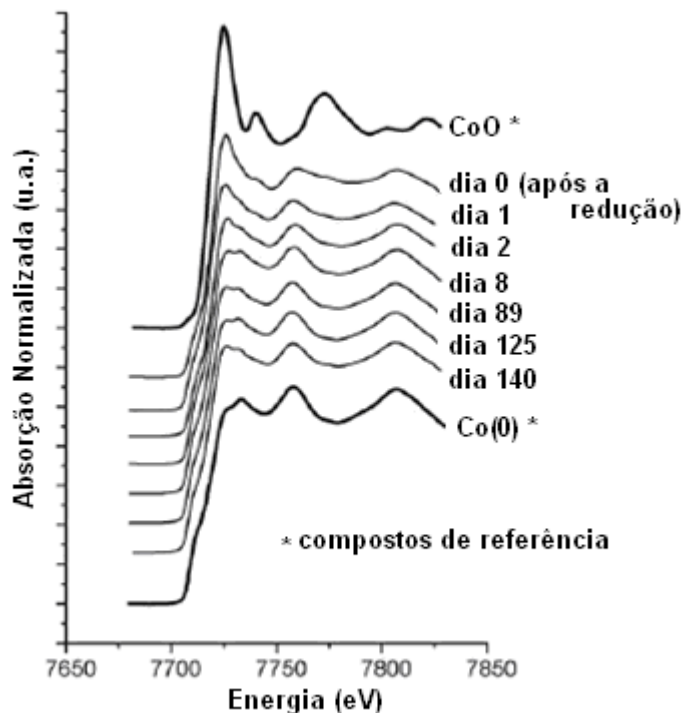


Figura III.5. Análise de XANES de catalisadores retirados de um reator de leito de lama em diferentes momentos, comparada com os espectros de compostos de referência (SAIB et al., 2006).

WANG et al. (2005a) comprovaram o efeito do tamanho de partículas na Síntese de Fischer-Tropsch, preparando catalisadores de cobalto sobre zeólitas faujasitas. As amostras foram preparadas por troca iônica seguida de redução com NaBH_4 . As análises de microscopia eletrônica de transmissão forneceram o diâmetro médio de partículas de cobalto. Quanto menores os tamanhos das partículas, maiores foram as conversões de CO atingidas na reação.

ZOLA (2006) estudou o desempenho de catalisadores contendo 10% (m/m) de Co em diferentes zeólitas frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Os diâmetros médios de cristalitos de cobalto para cada amostra foram calculados utilizando-se a equação de Scherrer. A relação entre os valores de atividade e o diâmetro médio dos cristalitos calculados para as amostras é mostrada na Figura III.6. Pode-se observar, de maneira geral, que houve uma tendência de diminuição da atividade com o aumento do diâmetro

médio de cristalitos de cobalto. Por isso, torna-se importante desenvolver métodos de preparação de catalisadores nanoestruturados, com alto controle do tamanho de partículas, para um melhor desempenho frente à Síntese de Fischer-Tropsch.

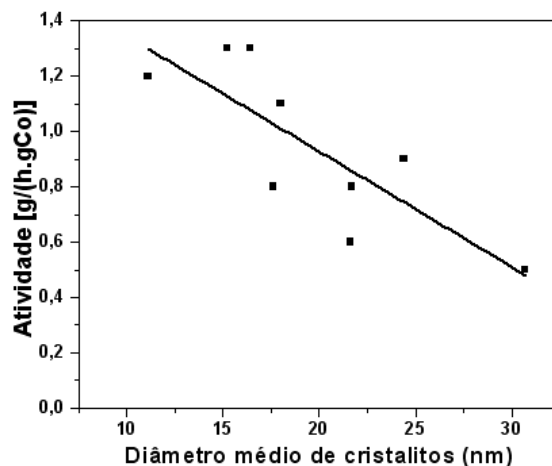


Figura III.6. Relação entre a atividade na SFT e o diâmetro médio de cristalitos de cobalto para os catalisadores de Co/zeólitas preparados por ZOLA (2006).

III.4. PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Recentemente, com os grandes avanços da nanotecnologia, catalisadores em escala nanométrica promissores têm sido desenvolvidos para a utilização em diversos setores industriais. O método de síntese destas partículas pode influenciar de maneira significativa no desempenho dos materiais. As nanopartículas apresentam baixos pontos de fusão, propriedades óticas especiais, altas atividades catalíticas e propriedades mecânicas incomuns aos materiais na forma de *bulk*. Por exemplo, nanopartículas de cobalto possuem excepcionalmente altas densidades magnéticas, menor tendência à sinterização, excelentes resistências a impactos etc. (JANG et al., 2003).

Na verdade, nanopartículas de metais, óxidos e sulfetos têm sido desenvolvidas e utilizadas como catalisadores para conversão de hidrocarbonetos, oxidação parcial e reações de combustão desde os anos 1920. No entanto, os estudos na área de catálise no século 21 esperam alcançar 100% de seletividade para o produto desejado em todos os processos catalíticos. Isto tornará possível a “produção limpa”, sem a geração de efluentes ou subprodutos poluentes (SOMORJAI e BORODKO, 2001).

STOWELL e KORGEL (2005) produziram nanopartículas de irídio, que é utilizado na hidrogenação de alcenos, aldeídos e cetonas. Os cristais foram sintetizados

pela redução de (metilciclopentadienil)(1,5-ciclooctadieno)Ir ou (MeCp)Ir(COD). Para controlar o tamanho das partículas, estas foram encapsuladas por quatro ligantes orgânicos: ácido oleico/olelamina, trioctilfosfina (TOP), brometo de tetraoctilamônio (TOAB) e brometo de tetraoctilfosfônio (TOPB). A química de ligantes influencia fortemente o tamanho do nanocristal, a distribuição de tamanho e a atividade catalítica dos nanocristais. O ligante ácido oléico/olelamina forneceu cristais de boa qualidade em termos de cristalinidade, distribuição de tamanho e dispersão, mas que não catalisam a reação de hidrogenação de 1-deceno a decano. Portanto, além da qualidade dos cristais, é necessário verificar se o ligante utilizado produz um catalisador ativo para a reação em estudo. Apesar da menor qualidade dos cristais, os ligantes TOAB e TOPB apresentaram maior atividade catalítica.

Da mesma forma, OLIVEIRA et al. (2005) avaliaram a influência dos parâmetros de síntese durante a formação de nanopartículas de Ag estabilizadas com dodecanodiol. Foi observado que a estabilidade das nanopartículas formadas é diretamente proporcional à homogeneidade em tamanho e estrutura da amostra. Partículas não homogêneas em tamanho são, geralmente, não homogêneas na estrutura. A metodologia de preparo deve conter uma fase de nucleação seguida pelo crescimento lento das partículas, adicionando rapidamente o agente redutor na síntese. Além disso, um aumento na quantidade de dodecanodiol produz amostras com tamanhos médios de partículas menores e distribuição de tamanho mais estreita, reforçando a idéia de que os parâmetros de síntese devem ser cuidadosamente controlados, para que seja possível a reprodutibilidade do método.

A importância do método de síntese e dos polímeros utilizados para estabilização foi confirmada por DASSENOY et al. (2000), que testou a síntese de nanopartículas de cobalto (Co-NPs) com óxido polifenílico (PPO) e poli-vinilpirrolidona (PVP). A natureza do polímero influenciou no tamanho e no formato das partículas, pois as amostras preparadas com PPO apresentaram uma estrutura hexagonal (hcp) com comprimento de ligação metal-metal típico de material *bulk*, enquanto amostras preparadas a partir de PVP apresentaram uma estrutura original denominada politetraédrica e distribuição de tamanho de partículas menor conforme determinado por MET. Pode ser observado na Figura III.7 a diferença na distribuição do tamanho de partículas com a utilização dos diferentes polímeros.

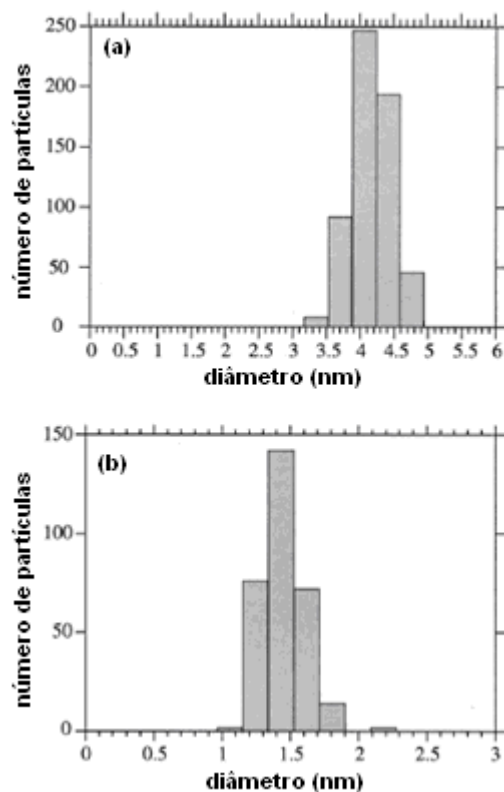


Figura III.7. Histograma da distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) Co/PPO e (b) Co/PVP preparadas por DASSENOY et al. (2000).

SUN e MURRAY (1999) sintetizaram Co-NPs com controle preciso de tamanho de partículas (2-11 nm) e pequena distribuição de tamanho, usando um ligante orgânico forte (solução de dioctiléter em ácido oleico e trioctilfosfina) para prevenir a oxidação e a agregação das partículas. A síntese foi conduzida a temperaturas altas (300 °C), o que proporcionou a transformação da fase ϵ -Co para a estrutura hexagonal (hcp), mais estável. A interação de dipolo magnético reduzida entre as partículas durante a síntese proporcionou um maior controle da formação da estrutura de filmes ordenados. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra, com estrutura hcp direcionada por forças de van der Waals e interações magnéticas entre as partículas, está mostrada na Figura III.8.



Figura III.8. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão do arranjo em 3D de nanocristais de cobalto com 9 nm de diâmetro organizados em um filme de carbono a 70 °C (SUN e MURRAY, 1999).

SU et al. (2005) prepararam nanopartículas de cobalto utilizando CoCl_2 , ácido oleico, trifetil-fosfina (TEP), difenil-éter e LiBEt_3H por um método semelhante ao proposto por SUN e MURRAY (1999). Foram obtidas partículas monodispersas com possibilidade de controle de tamanho pelo ajuste da razão TPP/ácido oleico. Observa-se que as propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas obtidas. A constante de anisotropia (K) aumentou com a diminuição do tamanho de partículas. Foi observado, também, que o campo magnético das partículas de 6,5 nm, 8 nm e 9,5 nm aumenta com o aumento do tamanho de partículas, o que é causado pelos efeitos térmicos da síntese.

Da mesma forma, PUNTES e KRISHNAN (2001) observaram que as propriedades magnéticas das amostras dependem da estrutura da partícula (esférica ou cúbica) e da ordenação destas.

RIBEIRO (2007) preparou nanopartículas de cobalto suportadas em sílica, para a reforma a vapor do etanol, usando decomposição térmica de carbonila de cobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$). Foi observado que uma reprecipitação das partículas maiores, para a obtenção de uma distribuição de tamanho menor, não foi seletiva devido às propriedades magnéticas das partículas. Além disso, testou-se a influência do solvente (metanol e etanol) durante a etapa de precipitação. As nanopartículas obtidas não apresentaram diferenças significativas no tamanho, porém, houve uma mudança na estrutura superficial do catalisador precipitado com metanol, que afetou de maneira positiva a atividade e seletividade do catalisador durante a reação.

PUNTES et al. (2002), utilizando o método de decomposição do precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, obtiveram nanocristais de Co com estrutura estável hcp modificando o tempo de reação e a mistura de surfactantes. A injeção de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ao surfactante 1,2-diclorobenzeno quente, na presença de ácido oleico, produziu nanocristais ϵ -Co esféricos com uma distribuição de tamanhos relativamente larga. No entanto, quando se utilizou trioctilfosfina, foram formados nanocristais de Co anisotrópicos (discos). Por outro lado, quando a reação foi parada em aproximadamente 10s depois da injeção do precursor no surfactante, uma elevada quantidade de discos foi obtida. Porém, quando foi mantida uma temperatura crescente os discos foram rapidamente redissolvidos. Poucos minutos depois, com uma distribuição bem estreita de tamanhos, nanocristais esféricos foram formados com 3-5% de variação no diâmetro.

Pelo método de decomposição térmica de precursor organometálico, YANG et al. (2004) também prepararam Co-NPs na presença de trifetilfosfina e ácido oleico. As partículas sintetizadas apresentaram cristalinidade ϵ -Co e se mostraram estáveis no solvente (heptano) após oxidação com ar. Também foi mostrado que a evaporação controlada do solvente levou a arranjos 2D e 3D com estrutura hexagonal das partículas.

KITAKAMI et al. (1997) mostraram que o tamanho das nanopartículas de cobalto pode influenciar na estrutura obtida no final da síntese. Para isso, foram preparadas amostras com diâmetros menores que 500 Å ($d < 500 \text{ \AA}$), por um método físico, sendo estas caracterizadas por DRX e microscopia de transmissão e varredura. Observou-se que partículas com $d \leq 200 \text{ \AA}$ apresentaram uma fase pura fcc (β), enquanto partículas com diâmetro em torno de 300 Å apresentaram uma mistura de fases hcp (α) e β . Partículas com $d \geq 400 \text{ \AA}$, por sua vez, apresentaram uma predominância da fase α e uma pequena quantidade de fase β . Estes resultados mostraram que, ao se controlar o tamanho de partículas pelas condições de síntese, pode-se controlar também o tipo de estrutura formada que se deseja obter.

Um método simples de preparação de nanopartículas foi proposto por ZHAO et al. (2003). O método consistiu na redução de CoCl_2 em NaBH_4 em meio alcoólico, com adição de ácido oleico. Foram obtidas nanopartículas esféricas homogêneas, com tamanho em torno de 4,7 nm, como pode ser visto na análise de MET mostrada na Figura III.9. Deve ser lembrado que a reação em meio alcoólico minimiza a formação de boretos, além do método ser aplicável na obtenção de grandes quantidades de material, com a recuperação do solvente por destilação simples.

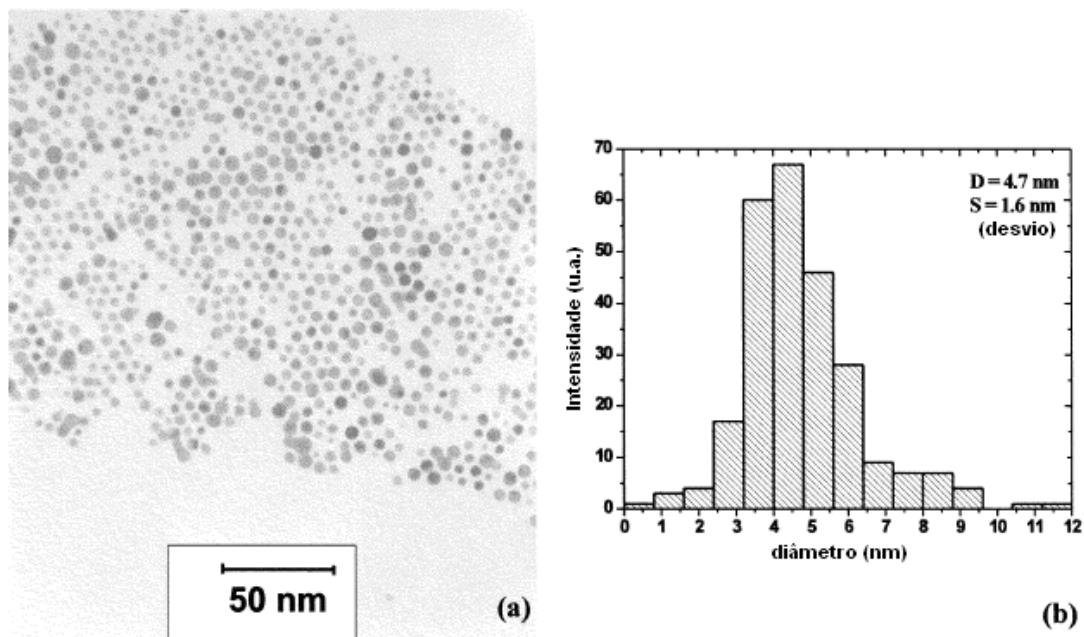


Figura III.9. (a) Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) Distribuição de Tamanho de Partículas para as nanopartículas de Co preparadas pelo método proposto por ZHAO et al. (2003).

O método de preparação de uma suspensão coloidal de nanopartículas de cobalto proposto por WU et al. (2004), destaca a necessidade de as partículas serem recobertas por um surfactante, o ácido oleico, durante a síntese química, a fim de obter um colóide de nanopartículas bem disperso. Desta forma, realizaram-se medidas de TEM das Co-NPs preparadas e observou-se que o diâmetro das partículas estava entre 15-20 nm. A alta magnificação das medidas mostrou que as partículas não eram completamente esféricas. Também foram realizados estudos de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), tanto do ácido oleico puro quanto das Co-NPs recobertas pelo ácido oleico. Os resultados indicaram que o ácido oleico é quimissorvido na forma de carboxilato sobre as nanopartículas de Co, sendo que os dois átomos de oxigênio no carboxilato estão coordenados simetricamente nos átomos de Co. Como o ácido oleico é amplamente usado como surfactante nas sínteses coloidais, este resultado auxilia no entendimento da interação e da química entre o surfactante e as nanopartículas metálicas.

III.5. INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUPORTES

Existem vários trabalhos na literatura que apresentam a incorporação do cobalto em peneiras moleculares mesoporosas pelo método de impregnação úmida convencional, geralmente utilizando nitrato de cobalto (SZEDEDI et al., 2008; PANPRANOT et al., 2003; LI et al., 2006; YIN et al., 2001). No entanto, este tipo de incorporação leva à formação de partículas maiores, na maioria das vezes formando aglomerados. Além disso, a impregnação do metal em solução aquosa pode causar uma certa desorganização da estrutura mesoporosa, como aconteceu com algumas amostras do trabalho apresentado por PANPRANOT et al. (2002). Por isso, é interessante o desenvolvimento de uma metodologia de incorporação das nanopartículas já preparadas, o que torna esta mais simples, pois pode ser realizada por impregnação a seco, ou a formação das nanopartículas durante a síntese da matriz porosa.

TANG et al. (2003) estudaram a preparação de nanocatalisadores metálicos de cobalto dentro da cavidade da zeólita NaY, com um procedimento composto por quatro passos (troca iônica, precipitação com NaOH, calcinação e redução). Observou-se uma alta conversão de CO e seletividade a parafinas n-C₁₀-C₂₀ na síntese de FT. Na Tabela III.1 se encontram as seletividades e conversões de CO para cada teor de cobalto em NaY.

Tabela III.1. Propriedades catalíticas de Co suportado em zeólitas NaY para a síntese de Fischer-Tropsch (TANG et al., 2003).

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade (%) ^a						
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₂₀	Parafinas n-C ₁₀ -C ₂₀	Parafinas i-C ₁₀ -C ₂₀	Olefinas C ₁₀ -C ₂₀
Co(2,5)-Y	37,5	15,2	3,8	17,4	43,1	31,8	9,5	1,7
Co(3,5)-Y	64,6	11,7	2,7	15,6	46,9	39,0	6,0	1,9
Co(6,2)-Y	77,2	17,1	3,4	11,3	38,2	35,6	2,1	0,5
Co(3,5)-Y(I) ^b	<1,0	-	-	-	-	-	-	-
Co(5,0)/Y ^c	47,0	15,2	5,0	19,0	33,4	22,3	9,6	1,5

^a Outros produtos são, principalmente, CO₂ e C₂₁₊; o balanço de carbono foi aproximadamente 90%.

^b Sem precipitação, isto é, a amostra foi calcinada diretamente depois da troca iônica.

^c Preparado pelo método da impregnação.

Obs: Os números entre parênteses indicam a % de Co na amostra.

Os resultados sugerem fortemente que o cobalto metálico aglomerado dentro das cavidades da zeólita Y tem papel importante na obtenção de alta seletividade para parafinas n-C₁₀-C₂₀, assim como altas conversões de CO. A amostra preparada sem a

etapa de precipitação não apresentou uma conversão significativa de CO. Isto indica que o metal incorporado está fortemente ligado ao suporte, não sendo possível sua redução nas condições de reação.

Mais tarde, o mesmo grupo (TANG et al., 2004) teve sucesso utilizando o método de síntese para a zeólita NaX. O cobalto metálico formado pela redução de nanocatalisadores de óxido de cobalto encapsulados exibiram altas conversão de CO na síntese de Fischer-Tropsch.

WANG et al. (2005a) testaram a redução do cobalto trocado em zeólitas faujasitas com solução aquosa de NaBH_4 , para a Síntese de Fischer-Tropsch. A concentração da solução de NaBH_4 e a temperatura de tratamento se mostraram fatores importantes na determinação do tamanho das partículas. Altas concentrações favoreceram a formação de tamanhos de partículas de cobalto menores e a entrada destas nas supercavidades das zeólitas, exibindo um ótimo desempenho na reação. Estas amostras apresentaram uma seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa ou graxas (C_{21+}) menor que a seletividade para a formação de óleos ($\text{C}_5\text{-C}_{20}$).

Ao preparar nanopartículas de cobalto ancoradas em suportes óxidos, MARTINEZ e PRIETO (2007b) utilizaram o método chamado “microemulsão reversa”. Este método consiste na síntese de nanopartículas em micelas reversas, usando líquido iônico, para melhor controle de tamanho de partículas. Depois do preparo, as nanopartículas foram depositadas sobre a zeólita ITQ-2, cuja superfície foi modificada por silanização, conforme o esquema apresentado na Figura III.10.

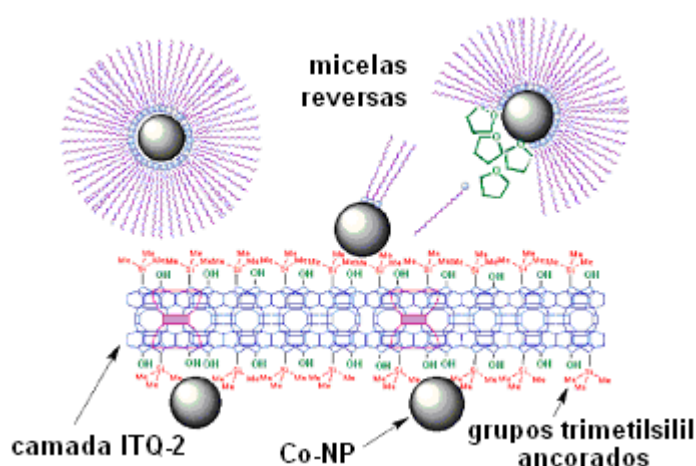


Figura III.10. Representação esquemática da preparação da amostra Co_ME_S por deposição de nanopartículas de cobalto sintetizadas por microemulsão reversa em zeólita ITQ-2 silanizada (MARTINEZ e PRIETO, 2007b).

MARTINEZ e PRIETO (2007b) observaram, pelas análises de Redução a Temperatura Programada com H_2 , que amostras preparadas por impregnação (Co_IM_S e Co_IM), sintetizadas para comparação, apresentaram tamanhos de partículas maiores (Figura III.11). Porém, o fato de uma pequena quantidade de metal ter sido reduzida acima de 800 K indicou a presença de partículas com maior interação com a superfície e, provavelmente, menos ativas na SFT. O perfil da amostra preparada pelo método de microemulsão reversa em suporte silanizado (Co_ME_S) mostrou que todo o metal é reduzido em temperaturas um pouco menores, o que pode significar uma maior atividade na reação devido a maior reducibilidade na temperatura de operação.

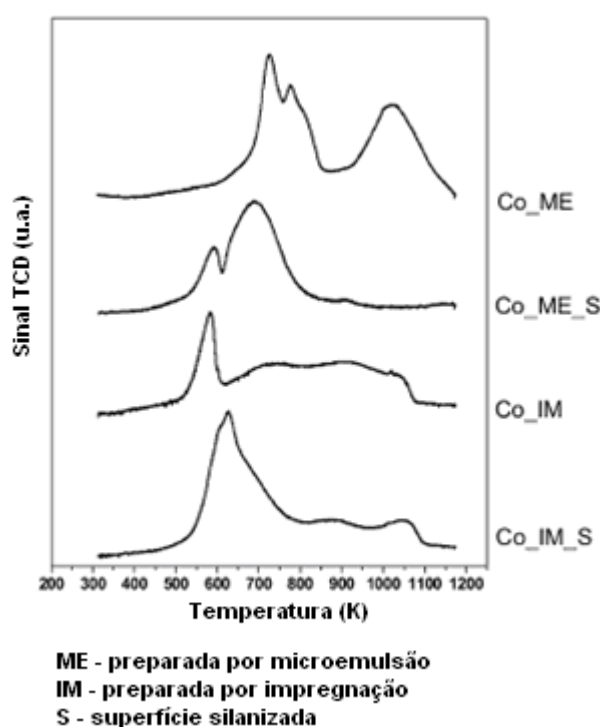


Figura III.11. Perfis de RTP para diferentes catalisadores Co/ITQ-2 (MARTINEZ e PRIETO, 2007b).

Segundo MAKSHINA et al. (2006), alguns materiais em nanoescala apresentam um baixo desempenho catalítico, devido à formação de silicatos ou aluminatos superficiais, assim como observado por MARTINEZ e PRIETO (2007b). Além disso, uma grande distribuição de diâmetros de poros dos suportes não permite, em princípio, a formação de partículas monodispersas de constituinte ativo, o que vai contra as vantagens a estratégia de síntese *in situ* de nanopartículas de cobalto. Existem várias rotas para superar estes obstáculos. Uma delas é a utilização de citratos mistos, oxalatos

ou ciano-complexos como precursores para a síntese *in situ*. Estes precursores exigem temperaturas mais baixas para a formação da fase desejada do que os sais inorgânicos. O uso da peneira molecular mesoporosa MCM-41 com áreas superficiais em torno de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ e um sistema de poros unimodal de 3-10 nm é uma vantagem adicional (MAKSHINA et al., 2006).

HASKOURI et al (2004) sintetizaram MCM-41 com alta quantidade de cobalto ($\infty \geq \text{Si}/\text{Co} \geq 23$) pelo procedimento “one-pot” usando surfactante catiônico (CTMABr). Este método consiste em adicionar o supressor metálico durante a síntese do suporte. Quando se introduz o metal durante a síntese, acredita-se que pode ser atingida uma grande homogeneidade química (alta dispersão dos sítios ativos) e, conseqüentemente, uma quantidade considerável de sítios acessíveis de Co. Em resumo, esta rota, já utilizada na preparação de outros materiais mesoestruturados, é baseada no uso de complexos trietanolamina como ligantes. O material obtido apresentou comportamento superparamagnético, com partículas de CoO uniformemente dispersadas em paredes inorgânicas sem bloqueio do sistema poroso, sendo denominado nanocompósito poroso CoO-MCM-41. Independente da razão Si/Co, os átomos de Co foram organizados em partículas de CoO similares e homodispersas com tamanhos próximos a 3 nm. Foi postulado um modelo para os nanocompostos CoO-MCM-41 em que as nanoespécies CoO são principalmente encrustadas (aproximadamente 25%) na matriz silícica, como se observa na Figura III.12. Foi levada em conta a razão entre os átomos de Co “não-acessíveis” e “acessíveis”.

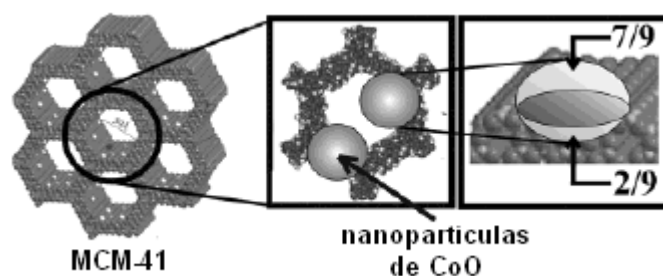


Figura III.12. Modelo esquemático proposto por HASKOURI et al. (2004) para os nanocompósitos supermagnéticos CoO-MCM-41.

Segundo HASKOURI et al (2004), esta organização nanométrica das espécies altamente dispersadas e acessíveis de Co pode ser de interesse catalítico para os processos de Fischer-Tropsch e Desidrogenação Oxidativa (ODH).

MASTALIR et al. (2007) incorporaram Pd durante a síntese de MCM-41, adicionando uma solução aquosa de $K_2[PdCl_4]$ no gel de síntese contendo o *template* (C_nTABr). Foram preparados dois grupos de amostras, de acordo com o momento de adição do precursor metálico: no método 1, este foi adicionado antes da fonte de sílica (silicato de sódio), enquanto no método 2, adicionou-se depois da formação da estrutura silícica. A adição de metal na estrutura não interferiu na organização mesoporosa, em ambos os métodos. O catalisador obtido pela síntese 1 mostrou a formação de nanopartículas metálicas esféricas na superfície externa do suporte. Pelo método 2, as nanopartículas foram encapsuladas dentro dos mesoporos do suporte, o que desfavoreceu o desempenho destas amostras na hidrogenação em fase líquida do alceno 3-hexeno, devido à menor acessibilidade aos sítios ativos.

Mais tarde, o mesmo grupo (MASTALIR et al., 2008) preparou amostras de Pt/MCM-41, incorporando o metal durante a síntese da matriz porosa ao adicionar uma solução aquosa de $K_2[PtCl_4]$ no gel de síntese contendo o *template* ($C_{14}TABr$). A redução do precursor se deu pela adição de borohidreto de sódio em excesso. Segundo MASTALIR et al. (2008), o *template* age de duas formas: como direcionador de estrutura e como estabilizador das nanopartículas de Pt obtidas. A caracterização da estrutura do material mostrou que é possível o controle de tamanho de partículas e que a incorporação destas não afeta a organização da estrutura MCM-41. Não foram detectadas agregações metálicas e os diâmetros médios de partículas de Pt foram consideravelmente menores que os diâmetros de mesoporos do suporte.

O método de incorporação do metal durante a síntese de suportes mesoporosos também pode ser aplicado na síntese de catalisadores de SBA-15, como mostrou KÓNYA et al. (2002). O procedimento consistiu no crescimento das nanopartículas de Pt com ligantes poliméricos seguido da formação dos poros silícicos em torno destas pela hidrólise de tetraetil-ortossilicato (TEOS), usando o mesmo polímero como agente direcionador de estrutura. Foram obtidas partículas homogêneas, com pequena distribuição de tamanho, sendo que a estrutura mesoporosa da SBA-15 foi mantida após a incorporação do metal. O fator chave do experimento foi o uso do mesmo polímero na preparação das nanopartículas e da estrutura SBA-15.

ØYE et al. (1999) prepararam MCM-48 e Al-MCM-48 utilizando diferentes surfactantes. Desta forma, foi possível controlar as reações na interface eliminando a camada elétrica em torno da agregação micelar. Consequentemente, foram utilizados diferentes tipos de eletrólitos (NaF, NaCl, NaI, NaBr, Na_2SO_4 e CH_3COOH) com forças

iônicas diferentes. Além disso, a estrutura da micela foi modificada pela solubilização de co-surfactantes diferentes (Triton N₄₂, *n*-álcools e CTABr), alterando a densidade da carga original. As estruturas finais foram consistentes com as considerações qualitativas das soluções de surfactantes, sendo que a manipulação destas soluções diferentes proporcionou a formação de tipos diferentes de estrutura porosa. Este estudo é de vital importância para o conhecimento dos mecanismos de formação da estrutura mesoporosa em meios diferentes para que uma incorporação posterior de metal seja atingida com sucesso.

Para a incorporação de cobalto em suportes mesoporosos, o método de incorporação *in situ* também pode ser utilizado, como mostrou o trabalho de VRÅSLTAD et al. (2007). Durante a síntese do suporte, NaCl (eletrólito) foi misturado ao *template*. Assim, ao preparar as amostras contendo cobalto, o NaCl era substituído por CoCl₂. Foram preparadas amostras com teor de cobalto de 2,5 % (m/m) em MCM-41, que possui estrutura hexagonal, e MCM-48, que possui estrutura cúbica. O precursor metálico foi adicionado durante a síntese do suporte, baseado no método de ØYE et al. (1999). Neste caso, o TEOS foi substituído por silicato de sódio, para garantir uma distribuição homogênea de metal. Foi observado que a estrutura mesoporosa mudou de cúbica para hexagonal quando se aumentou a quantidade de NaCl no gel de síntese. Da mesma forma, a adição de quantidades maiores de HCl, que também fez parte da síntese, levou à formação da estrutura hexagonal. Foi sugerida a seguinte relação, dependente do pH, na química interfacial do cobalto durante sua incorporação na estrutura:



Assim, apenas o precursor precipitado de hidróxido interage diretamente com as espécies de sílica, sendo incorporado na estrutura. Os íons aquosos de cobalto, no entanto, permanecem dissolvidos na fase aquosa, sendo adsorvidos na superfície da sílica para então serem removidos da amostra pela filtração no final da síntese. Desta forma, a quantidade de cobalto obtida nas amostras sintetizadas é dependente do pH do meio. A partir deste método, além de se controlar o tipo de estrutura que se deseja obter, pode-se controlar a quantidade de metal incorporado na estrutura.

NIEDERER et al. (2002) preparou com sucesso amostras de MCM-41 com a incorporação de nanopartículas de Pd, Ir e Rh *in situ*, durante a síntese da matriz porosa. Como a MCM-41 é sintetizada usando micelas formadas pelos surfactantes,

nanopartículas metálicas estabilizadas com surfactantes podem ser adicionadas diretamente na síntese, durante a formação das micelas. Os autores sugeriram um esquema simplificado de como seria o efeito da utilização de nanopartículas recobertas com surfactantes para adição durante a síntese da peneira molecular mesoporosa, como pode ser observado na Figura III.13.



Figura III.13. Esquema do uso de nanopartículas estabilizadas com surfactantes durante a síntese de MCM-41 (NIEDERER et al., 2002).

Para o preparo destas amostras, a solução de nanopartículas estabilizadas com diferentes surfactantes (apropriados para cada metal) foi adicionada ao frasco de síntese, juntamente com parte da fonte de sílica e o agente mineralizante (hidróxido). Depois de agitação contínua, foi adicionado o restante da sílica (Aerosil 200). O final do procedimento de preparação de MCM-41 foi semelhante aos outros, mantendo o gel a 100 °C em autoclaves, filtrando e calcinando a amostra seca. De acordo com as análises termogravimétricas, DRX, adsorção/dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de transmissão, realizadas nos amostras calcinadas, as nanopartículas estavam presentes dentro dos poros da MCM-41, com alta dispersão no suporte. Não houve uma perda significativa na área superficial das amostras contendo Pd em relação à MCM-41 sem metal. Os primeiros testes catalíticos destas amostras, que foram ativadas antes da reação sob fluxo de hidrogênio, mostraram um potencial de aplicação em hidrogenações de olefinas cíclicas (ciclo-hexeno, ciclo-octeno, ciclo-dodeceno e norborneno).

De acordo com o que foi apresentado, pode-se observar que o grau de redução e a dispersão do metal no suporte influenciam de forma significativa na conversão de CO e na seletividade a hidrocarbonetos, principalmente de cadeia longa, durante a Síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, a abertura de poros do suporte influencia tanto nos tamanhos das partículas de cobalto incorporadas, quanto no direcionamento da seletividade a produtos. O desempenho na reação depende, também, do tamanho de partículas metálicas, sendo que a diminuição do tamanho destas partículas resulta

melhores valores de atividade e conversão. No entanto, em partículas muito pequenas, que apresentam maior interação com o suporte, o efeito pode ser contrário. Isto indica que o método de preparação deve ser suficientemente adequado, além da utilização de estabilizantes apropriados, para que se obtenha um controle preciso de distribuição de tamanho de partículas.

Dentre os estabilizantes mais utilizados na síntese de nanopartículas metálicas, podem ser citados: trifenil- e trioctilfosfina; ácido oleico; dodecanodiol; e PVP. A literatura mostrou métodos de incorporação de nanopartículas no suporte por impregnação incipiente e pela adição da solução metálica durante a síntese da matriz silícica. Além disso, alguns trabalhos também mostraram que a geração de nanopartículas pode ser realizada adicionando-se o sal metálico durante a síntese da peneira molecular, utilizando-se um agente redutor adequado. Estes métodos se mostraram promissores para a obtenção de catalisadores de cobalto ativos para a Síntese de Fischer-Tropsch.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Inicialmente, foi preparada a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41, baseada no procedimento descrito por SZEGEDI et al. (2004), da seguinte forma: 3,67 g de CTABr (brometo de cetil-trimetilamônio 98%, Vetec) foram completamente dissolvidos em 66,9 g de água desionizada, sob agitação magnética e em temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 88,6 g de etanol absoluto (99,5%, Nuclear). Assim que a solução tornou-se límpida e homogênea, adicionou-se 24,8 mL de uma solução aquosa de amônia (28-30%, Nuclear) e manteve-se a agitação por 15 minutos. Ainda sob agitação, adicionaram-se 7,5 mL de TEOS (tetraetil-ortossilicato 98%, Sigma-Aldrich), gota-a-gota. Terminando a adição do TEOS, começou a formação do gel com a composição molar 1 TEOS : 0,3 CTABr : 11 NH₃ : 144 H₂O : 58 EtOH. Este foi agitado por 2 horas e depois mantido em repouso, à temperatura ambiente, por mais 16 horas.

O gel foi filtrado a vácuo e o precipitado branco obtido foi lavado por três vezes com água desionizada até atingir um pH neutro. As amostras obtidas foram secas por 12 horas a 60 °C em estufa e depois calcinadas em mufla a 540 °C durante 10 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/min.

IV.2. SILANIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A superfície da MCM-41 obtida e de uma sílica não-porosa (*Aerosil 200*) foi silanizada de acordo com o procedimento descrito por MARTÍNEZ e PRIETO (2007b) para diminuir a interação entre suporte-metal das amostras preparadas. Inicialmente, o tolueno (98,5%, Nuclear) a ser utilizado foi destilado para garantir que se encontrava na forma pura.

As amostras sólidas permaneceram por uma noite em estufa a 100 °C para secagem. Montou-se, então, um sistema que consiste em um balão de 3 bocas contendo o sólido, com as bocas lacradas com rolha e fita de teflon, em banho de silicone sobre um agitador magnético com aquecimento. Foi acoplado ao balão um condensador e uma torneira ligada à bomba de vácuo. Em uma das bocas do balão adaptou-se uma mangueira com seringa na ponta para a passagem de nitrogênio puro. O sistema montado para a silanização pode ser observado na Figura IV.1.

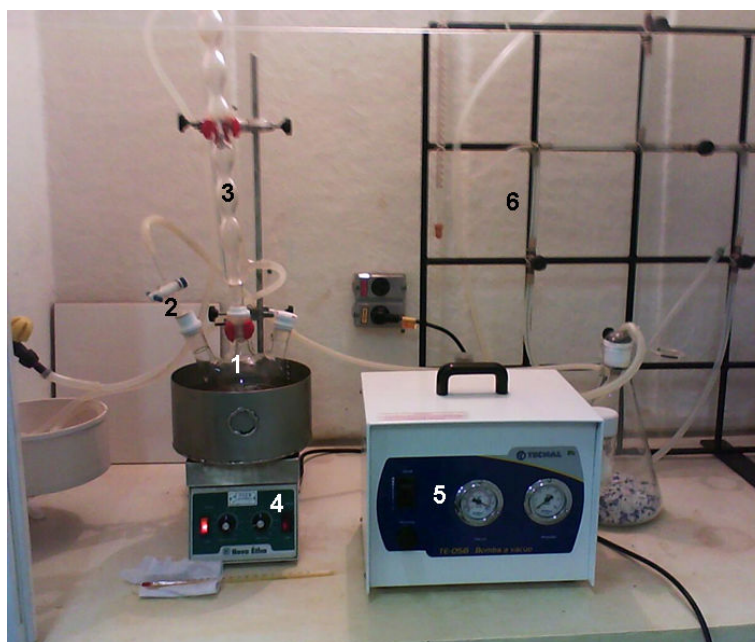


Figura IV.1. Sistema montado para o procedimento de silanização da superfície dos suportes: (1) balão de 3 bocas contendo o sólido, (2) entrada do vácuo, (3) condensador, (4) agitador magnético com aquecimento, (5) bomba de vácuo, (6) sistema para passagem de N₂.

As amostras foram secas novamente, sob vácuo, durante 2 horas a 120 °C, no sistema citado. Foram realizadas várias purgas com N₂ para que o sistema estivesse o

mais seco possível. Em seguida, preparou-se uma solução de 1,1,1,3,3,3-Hexametildissilazano (HMDS, Sigma) e tolueno. Foi borbulhado nitrogênio no frasco fechado com rolha contendo a solução durante 15 minutos. Com uma seringa, esta solução foi adicionada ao balão contendo o sólido seco, sob atmosfera inerte, de forma que a razão molar da mistura fosse 1 SiO₂: 0,15 HMDS : 10 tolueno. O sistema foi mantido sob agitação, em refluxo e atmosfera inerte, por 2 horas a 120 °C. Em seguida, o sólido silanizado obtido foi filtrado, lavado várias vezes com tolueno e seco a 60 °C em estufa por uma noite.

IV.3. PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE COBALTO

A preparação das nanopartículas de cobalto (Co-NPs) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – SP, devido à disponibilidade da unidade de preparação e do microscópio de transmissão de alta resolução, além da experiência dos pesquisadores que auxiliaram na síntese. Foram testados 3 métodos diferentes de síntese de Co-NPs, para se determinar qual deles proporciona um melhor controle de tamanho e formato das partículas.

O primeiro método testado foi baseado no trabalho de PUNTES et al (2001) e testada por RIBEIRO (2007) no próprio LNLS, que consiste na decomposição térmica de um organometálico. Um fluxograma simplificado da síntese está apresentado na Figura IV.2. Inicialmente, prepararam-se duas soluções no interior de uma câmara seca (*Dry-Box*). A solução 1 foi preparada misturando-se 14,4 mL de 1,2-diclorobenzeno (99% anidro, Aldrich) a diferentes quantidades de ácido oleico (99%, Acros). As quantidades adicionadas de ácido oleico, de forma a se obter três tamanhos de partículas pela variação da razão ácido oleico/precursor (RIBEIRO, 2007, SU et al., 2005, YANG et al., 2004), foram: 0,4 mL para partículas menores (CoP), 0,2 mL para partículas médias (CoM) e 0,1 mL para partículas maiores (CoG). A solução 2 foi preparada adicionando-se 0,54 g de octacarbonil dicobalto (Co₂(CO)₈ 1-5% hexano, Alfa Aesar) a 3 mL de 1,2-diclorobenzeno. A mistura foi agitada em um agitador de tubos e em um aparelho de ultrassom.

Em seguida, montou-se a unidade de síntese, que consistiu em um balão de 3 bocas fechado com rolhas e vedado com teflon, uma manta de aquecimento ligada a um controlador de temperatura, um agitador magnético, um condensador e um banho termostaticado. Em uma das vias do balão encontrava-se um termopar conectado ao

controlador de temperatura. Todo o sistema foi conectado a uma linha de vácuo e de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte no interior do balão e impedir a oxidação das nanopartículas de cobalto pelo contato com o ar.

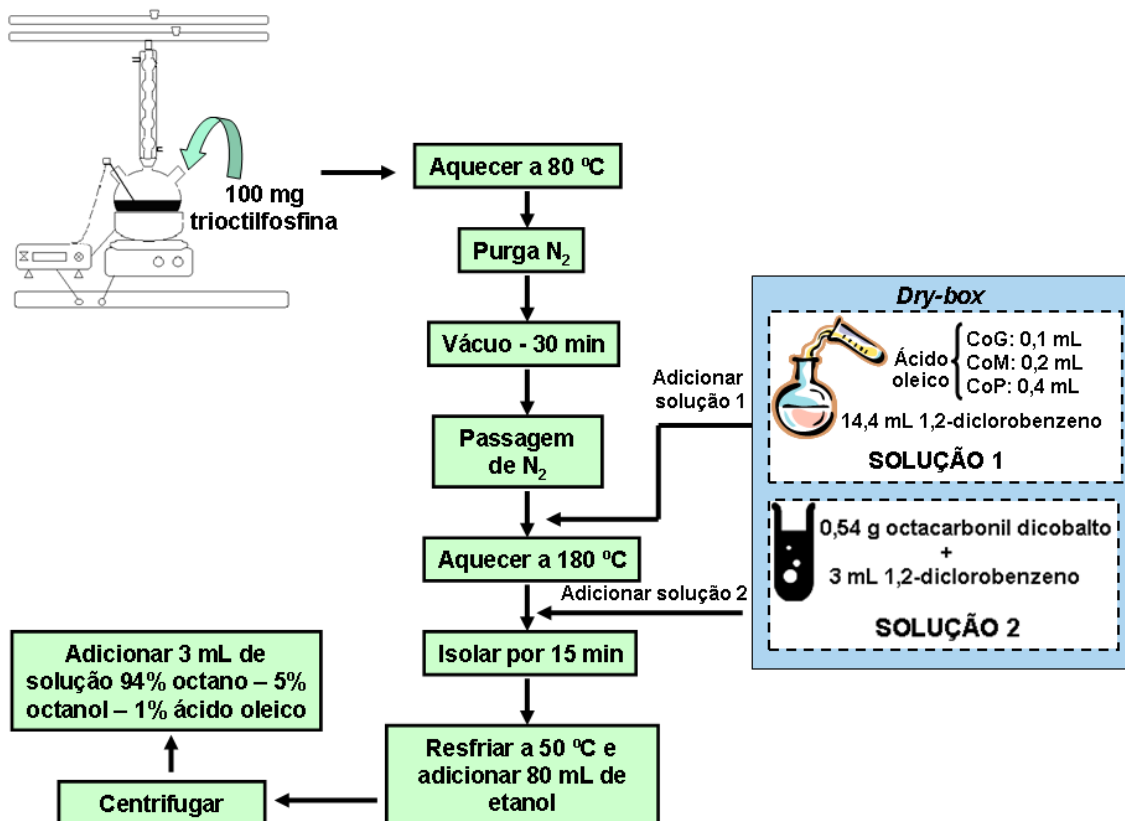


Figura IV.2. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 1, baseado na decomposição de um organometálico.

Antes de fechar o balão com as rolhas, foram adicionados a ele uma barra magnética e 100 mg de óxido de trioctilfosfina (TOPO, Alfa Aesar). O sistema foi aquecido a 80 °C, sob agitação e refluxo, para fundir o óxido. Em seguida, manteve-se o balão em atmosfera de vácuo durante 30-40 minutos, enquanto se realizavam várias purgas com nitrogênio de forma a se obter uma secagem completa. Depois deste tempo, iniciou-se a passagem de N₂ no sistema. Sob atmosfera inerte, foi adicionada a solução 1 com o auxílio de uma seringa, e o balão foi aquecido a 180 °C. Ao se atingir esta temperatura, adicionou-se a solução 2 rapidamente, sob agitação vigorosa. O balão foi isolado com papel alumínio e mantido sob agitação e aquecimento durante 15 minutos. Finalmente, resfriou-se o sistema até aproximadamente 50 °C e acrescentou-se 80 mL

de etanol absoluto (J. T. Baker), previamente borbulhado com nitrogênio, para precipitação das nanopartículas formadas.

Em seguida, foram retiradas alíquotas com a seringa para serem centrifugadas a 3000 rpm durante 6 minutos. O sobrenadante foi descartado em frascos apropriados e as nanopartículas recém-preparadas foram estocadas em 3 mL de uma mistura de 94% de octano, 5% de octanol e 1% de ácido oleico.

A segunda metodologia testada na preparação de nanopartículas de cobalto foi baseada no procedimento descrito por WU et al. (2004), proposto a partir dos resultados apresentados por SUN et al. (2000) e chamado de processo poliól, em que nanopartículas metálicas são obtidas pela redução de sais metálicos com polióis de elevados pontos de ebulição. O sistema utilizado foi o mesmo do método 1. Um fluxograma simplificado da síntese está apresentado na Figura IV.3.

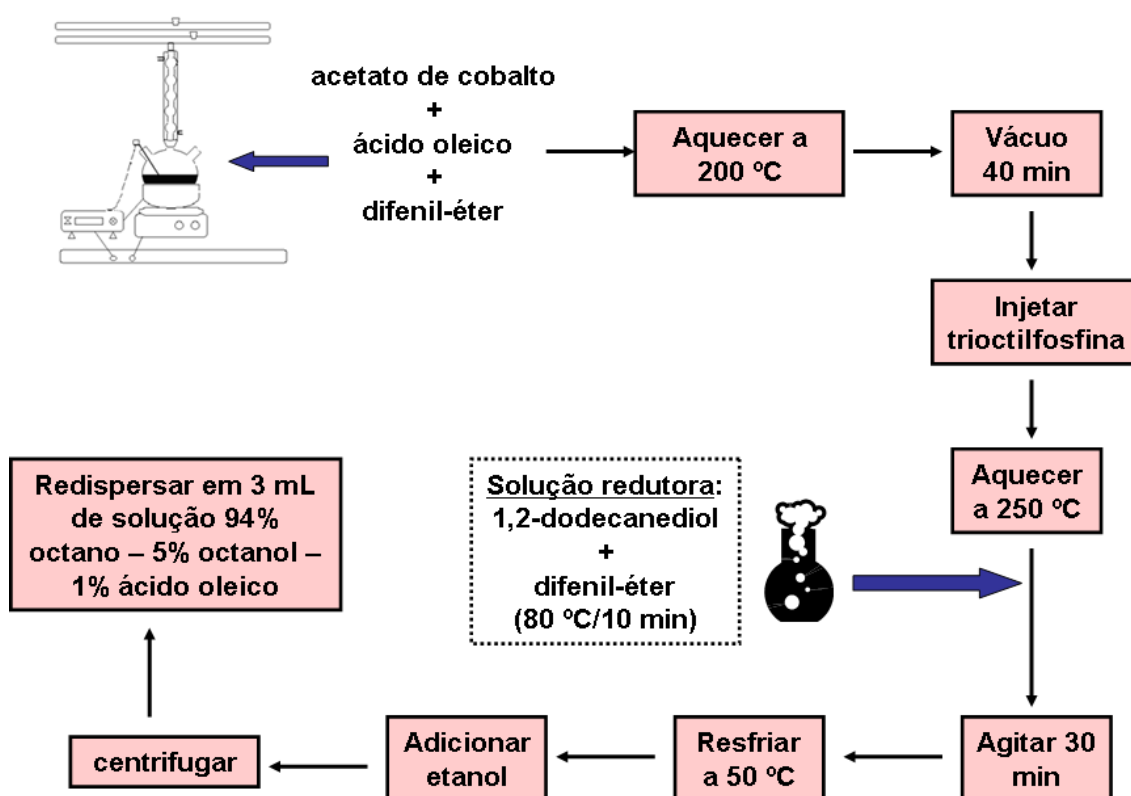


Figura IV.3. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 2, baseado no processo poliól.

A síntese consistiu na adição de 1 g de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98%, Aldrich) e 1,5 mL de ácido oleico em 40 mL de éter difenílico (99%, Aldrich), sob agitação. O sistema foi aquecido até 200 °C em atmosfera inerte. Depois de atingir

200 °C, adicionou-se 1 mL de trioctilfosfina (TOP 90%, Aldrich) e elevou-se a temperatura para 250 °C. Separadamente, foi preparada a solução redutora, dissolvendo-se 4 g de 1,2-dodecanodiol (90%, Aldrich) em 10 mL de éter difenílico. Esta solução foi mantida a 80 °C durante 10 min e injetada após a TOP no balão de síntese. Manteve-se a temperatura e a agitação durante 30 min. Depois de resfriar a solução até a temperatura ambiente, adicionou-se 100 mL de etanol absoluto e as nanopartículas foram centrifugadas (3000 rpm/6 min) e estocadas em uma mistura de 94% octano:5% octanol:1% ácido oleico.

O terceiro e último método testado, escolhido devido à sua simplicidade, foi proposto por ZHAO et al. (2003). Um fluxograma simplificado da síntese está apresentado na Figura IV.4.

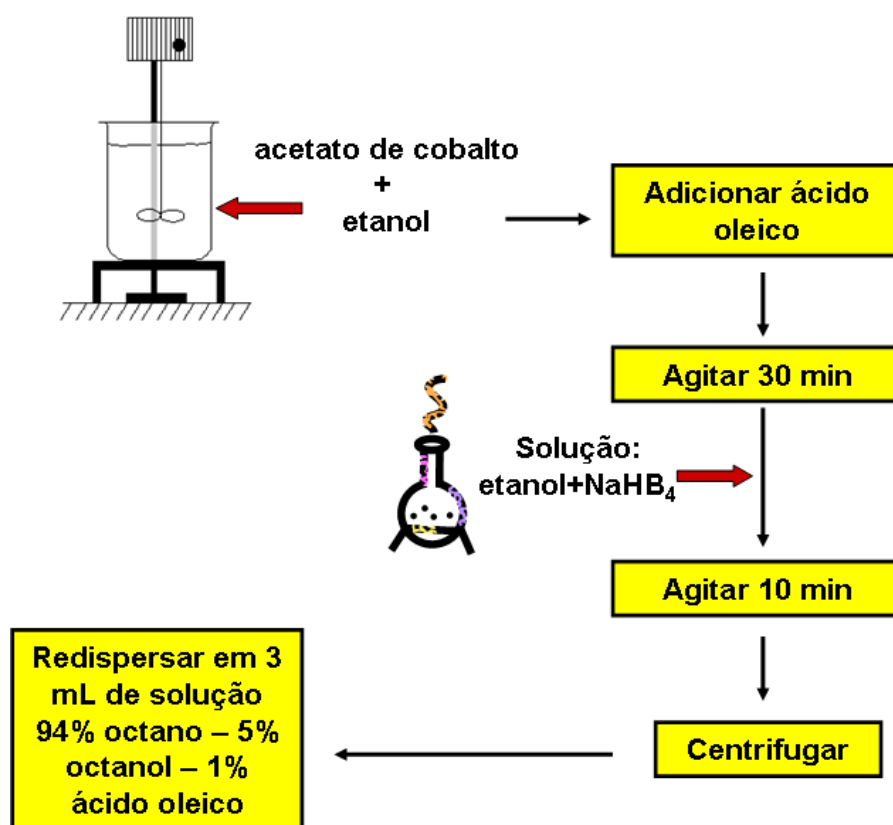


Figura IV.4. Fluxograma da síntese de nanopartículas de cobalto pelo método 3, baseado na redução por borohidreto.

Neste caso, o CoCl_2 citado no artigo foi substituído pelo acetato de cobalto para evitar a contaminação por cloro nas amostras. A preparação consistiu na diluição do acetato de cobalto em etanol absoluto e ácido oleico, sob agitação por 30 minutos e em temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionada uma solução de borohidreto de

sódio (NaBH_4 98%, Aldrich) em etanol, gota-a-gota. A solução foi mantida em agitação durante 10 minutos. As razões molares utilizadas foram 1 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 6 etanol: 0,2 ácido oleico: 2 NaBH_4 . A quantidade de ácido oleico adicionada, de acordo com o primeiro método, favorece a formação de nanopartículas maiores (razão molar ácido oleico/precursor = 0,2). Depois da formação das NPs, a solução foi centrifugada (3000 rpm/6 min) e as nanopartículas estocadas em uma mistura de 94% octano:5% octanol:1% ácido oleico.

IV.4. INCORPORAÇÃO DO COBALTO NOS SUPORTES

A incorporação de cobalto nos suportes foi realizada por impregnação incipiente das nanopartículas preparadas, impregnação úmida convencional e por adição de Co-NPs, sabão de cobalto e sal de cobalto durante a síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Com isso, foram obtidas 14 amostras. A Figura IV.5 mostra, de maneira resumida, os cinco grupos de amostras obtidos, que serão descritos a seguir.

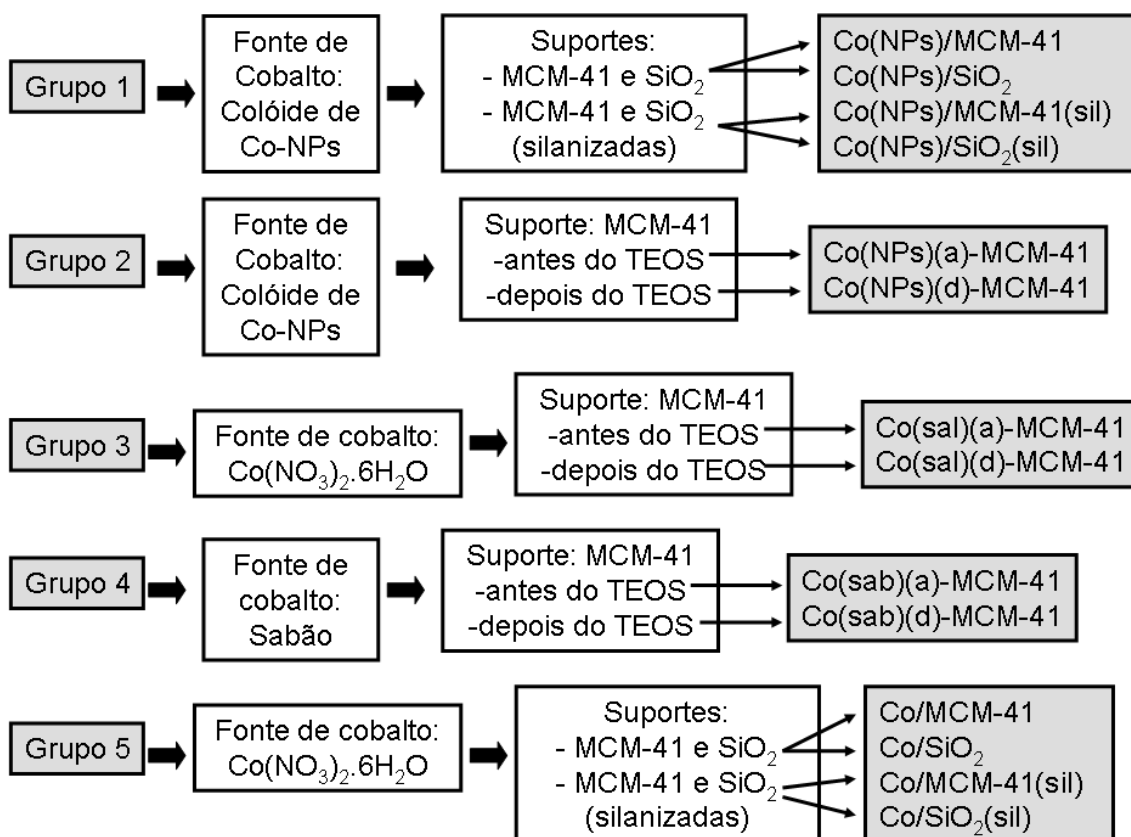


Figura IV.5. Grupos de amostras preparadas.

Grupo 1: Amostras preparadas por impregnação incipiente das nanopartículas de cobalto

A preparação consistiu em gotejar lentamente a suspensão de nanopartículas redispersas sobre o suporte, de forma a se obter 5 % em massa de cobalto, misturando com espátula até a formação de um gel. Este material foi mantido em uma câmara de vácuo, em temperatura ambiente, durante uma noite para a secagem.

Neste grupo de amostras, os suportes utilizados foram, além de SiO₂ e MCM-41 convencionais, SiO₂ e MCM-41 silanizadas. Este grupo resultou as amostras: Co(NPs)/MCM-41, Co(NPs)/SiO₂, Co(NPs)/MCM-41(sil) e Co(NPs)/SiO₂(sil), sendo que o prefixo indica a fonte de cobalto (Co-NPs), a barra indica impregnação e o termo "sil" se refere aos suportes silanizados.

Grupo 2: Amostras cuja incorporação das nanopartículas foi realizada durante a síntese da matriz porosa

A síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi realizada de acordo com o item IV.1. A adição da suspensão de Co-NPs foi realizada *in situ*, e ocorreu antes e após o TEOS (fonte de sílica). Depois de preparadas, as amostras foram calcinadas em mufla a 540 °C durante 10 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/min.

As amostras obtidas neste grupo foram nomeadas Co(NPs)(a)-MCM-41 e Co(NPs)(d)-MCM-41. Da mesma forma, o prefixo indica a fonte de cobalto (Co-NPs), e (a) e (d) se referem a "antes" e "depois" da fonte de sílica, respectivamente.

Grupo 3: Amostras com formação de nanopartículas pela adição do sal metálico na síntese

Neste caso, durante a síntese do suporte, foi adicionado o sal metálico (Co(NO₃)₂.6H₂O, Vetec), para a formação das nanopartículas na matriz mesoporosa. A metodologia para a síntese foi a mesma descrita no item IV.1, com 0,89 g de sal sendo adicionado diluído em 20 mL de água desionizada, antes e depois da fonte de sílica. A água utilizada na diluição do sal foi considerada nos cálculos de razões molares.

As amostras obtidas neste grupo foram Co(sal)(a)-MCM-41 e Co(sal)(d)-MCM-41, sendo "Co(sal)" referente ao sal de cobalto e (a) e (d) se referem a "antes" e "depois" da fonte de sílica, respectivamente. Depois de preparadas, as amostras foram calcinadas em mufla a 540 °C durante 10 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/min.

Grupo 4: Amostras com preparadas pela adição de sabão metálico na síntese

A preparação do sabão de cobalto foi baseada em GROSSHANS-VIÈLES et al. (2007). Para tanto, 0,99 g de KOH (85%, Nuclear) foi dissolvido em acetona (PA, Nuclear) e adicionado, gota-a-gota, a uma solução de 6,05 g de ácido oleico (70%, Fisher Scientific) e 75 mL de acetona. A mistura foi mantida em refluxo durante 3 horas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e seco em vácuo. Depois de seco, o sólido branco obtido (2,35 g) foi diluído em 150 mL de acetona e 150 mL de etanol (99,5%, Nuclear). Esta mistura foi gotejada em uma solução aquosa de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%, Synth), na proporção 1,23 g de acetato para 40 mL de água, e manteve-se sob agitação magnética por 3 horas. A solução pastosa obtida foi filtrada e lavada com etanol para, finalmente, ser adicionada durante a síntese da MCM-41.

A metodologia para a síntese da MCM-41, neste caso, também foi a mesma descrita no item IV.1. O sabão metálico foi adicionado antes e depois a fonte de sílica, e as amostras obtidas foram nomeadas Co(sab)(a)-MCM-41 e Co(sab)(d)-MCM-41 de maneira similar aos outros grupos de amostras. Depois de preparadas, as amostras foram calcinadas em mufla a 540 °C durante 10 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/min.

Grupo 5: Amostra preparada por impregnação úmida convencional

Para o preparo, utilizou-se uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado (Vetec), de forma a se obter um teor de cobalto 5% (m/m), para ter seu desempenho comparado aos das amostras preparadas a partir das nanopartículas. Para isso, preparou-se uma solução de nitrato de cobalto em etanol e esta foi mantida em contato com o suporte, em evaporador rotativo, por 24 horas a temperatura ambiente para completa homogeneização. Optou-se em utilizar como solvente o etanol devido ao fato das superfícies das amostras silanizadas se tornarem hidrofóbicas, sendo impossível sua homogeneização em água. Depois deste período, o balão contendo a solução foi aquecido a 75 °C e mantido em vácuo até a secagem completa. Estas amostras foram calcinadas a 300 °C/4 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C/min.

Neste grupo, foram utilizados como suportes MCM-41 e sílica, convencionais e silanizadas. Foram obtidas as amostras Co/MCM-41, Co/SiO₂, Co/MCM-41(sil) e Co/SiO₂(sil).

IV.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

IV.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

As amostras de MCM-41 e SiO_2 silanizadas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido, com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP/MAS), no Departamento de Química da UEM. As amostras foram colocadas em um rotor de zircônia de 7 mm com tampa de KelF e analisadas em um espectrômetro de RMN Varian, modelo Mercury Plus BB, operando a 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram obtidos em ppm, tendo como referência externa o caulim ($\delta = -91,16$ ppm). Os dados foram analisados com o auxílio do pacote computacional *MestReNova 5.3.2*.

IV.5.2. Espectrometria de Absorção Atômica

O teor de cobalto efetivamente incorporado nas amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica. As análises foram realizadas para as amostras contendo cobalto, utilizando-se o equipamento Varian 50B, disponível no Departamento de Engenharia Química da UEM.

Antes da leitura do teor de Co por absorção atômica, foi necessário fazer a abertura da amostra, da seguinte forma: aproximadamente 0,2 g da amostra foi digerida com 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ a 1:3, PA, Merck) e 3,0 mL de ácido fluorídrico (PA, Merck), sendo aquecidos até a solução se tornar límpida. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados 10 mL de água, 5,0 mL de H_3BO_3 (PA, Merck) a 4% e 1,0 mL de ácido clorídrico. Após novo aquecimento, o material foi resfriado, transferido e diluído em balões volumétricos de 100 mL.

Após a abertura das amostras, estas foram diluídas em água desionizada para que estivessem na faixa de leitura do equipamento (0,5 a 15 mg/L de Co). As condições utilizadas para leitura do teor de cobalto foram:

- Lâmpada de cátodo oco para leitura de cobalto (Varian);
- Chama de ar/acetileno;
- Corrente da Lâmpada: 7 mA;
- Comprimento de onda: 240,7 nm;
- Fenda de 0,2 nm;

- Padrões para a construção da curva de calibração do equipamento: soluções com 3, 6, 9, 12 e 15 mg/L de Co, preparadas a partir da solução padrão Co 1000 mg/L Carlo Elba Reagenti, da Normex.

IV.5.3. Análise Termogravimétrica

A técnica de análise térmica foi utilizada para medir a perda ou o ganho de massa do material como função da temperatura. Conforme o material é aquecido, pode perder massa, devido simplesmente à secagem ou a reações químicas que liberam gases. Neste sentido, a análise fornece informações sobre a temperatura mais adequada para a remoção do direcionador de estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41 durante a calcinação.

A análise foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), utilizando um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G. Foi utilizado um forno de alta temperatura, partindo da temperatura ambiente até 600 °C, com rampa de 10 °C/min. A atmosfera utilizada foi ar sintético a 30 mL/min, para simular as condições de calcinação das amostras.

IV.5.4. Difractometria de Raios X (DRX)

As medidas de Difractometria de Raios X foram realizadas com o propósito de se identificar a organização da estrutura mesoporosa MCM-41 do suporte e das amostras contendo cobalto, além de se estimar os valores de diâmetros médios dos cristalitos de Co obtidos. Para tanto, foi utilizado um equipamento Shimadzu XRD-7000 Maxima, constituído de fonte de alta tensão, goniômetro e sistema de detecção, disponível no Departamento de Física da UEM. As medidas foram realizadas usando um tubo de cobre com filtro de níquel, com velocidade de 0,5°/min, 40 kV e 30 mA. As fendas utilizadas foram de 0,5° (divergência), 0,5° (espalhamento) e de 0,30 mm (recepção). Para todas as amostras, os difratogramas foram obtidos nos intervalos $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$ (para a identificação da organização da estrutura MCM-41) e $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (para as amostras de SiO₂ e para a identificação do pico mais intenso relativo ao Co₃O₄ em aproximadamente $2\theta = 37^\circ$).

A radiação utilizada no equipamento foi a K α do cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$), com passo de 0,02°. Para o cálculo do diâmetro médio dos cristalitos de Co, foi utilizada a equação de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (7)$$

sendo: d o diâmetro médio de cristalitos, k a constante de Scherrer (0,89), λ o comprimento de onda do raio X (1,5406 Å) e B a largura do pico a meia altura da difração.

O valor de B foi corrigido utilizando-se a equação de Warren, em que se considera o valor da largura da amostra padrão de quartzo $B_S = 0,2060$ nm.

IV.5.5. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

As medidas de Adsorção/Dessorção de N₂ foram realizadas nos suportes e nas amostras contendo cobalto, para a determinação das áreas superficiais e volumes dos poros, antes e depois da incorporação do cobalto nas estruturas.

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UEM, em um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de adsorção de N₂ obtidas. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sendo ativadas a 300 °C, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a secagem completa. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-196 °C). A área superficial específica foi determinada pelo método *BET*, enquanto os dados de área e volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros foram obtidos por meio do método *BJH*.

IV.5.6. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica de Redução a Temperatura Programada foi utilizada para a verificação do perfil e da porcentagem de redução do metal e suas interações com a estrutura mesoporosa. Esta análise foi realizada em todas as amostras contendo cobalto, para a verificação se houve alguma espécie não-reduzida de cobalto remanescente.

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa durante uma noite. Então, aproximadamente 100 mg de amostra contendo cobalto foram colocados em um reator tipo tubo em U de quartzo e levados a um forno acoplado a um multímetro. Antes da análise, as amostras foram secas durante 90 minutos a 150 °C, com passagem de hélio pelo reator a 30 mL/min, e resfriadas a temperatura ambiente.

Durante as medidas, a mistura redutora contendo 1,75% de H₂ em argônio foi passada pelo leito de amostra, também na vazão de 30 mL/min. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram anotados os valores de temperatura e voltagem a cada minuto e os valores de vazão a cada 10 minutos.

IV.5.7. Dessorção a Temperatura Programada (DTP/H₂)

A análise de Dessorção de H₂ a Temperatura Programada foi realizada para a obtenção de informações sobre a interação entre o suporte e a fase metálica, de acordo com os tipos de sítios metálicos da estrutura, no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM.

A metodologia de análise é semelhante à utilizada para a Redução a Temperatura Programada. Antes da análise, cerca de 200 mg da amostra contendo cobalto permaneceram em estufa a 90 °C durante 12 horas, sendo então resfriadas em dessecador e pesadas para se anotar a massa exata. A amostra foi transferida para um reator tipo tubo em U de quartzo e levada a um forno acoplado a um multímetro. Segundo o procedimento descrito por WANG et al. (2005b), a amostra foi reduzida até 365 °C pela passagem de 30 mL/min de uma mistura contendo 1,75% de H₂ em argônio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Então, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente permanecendo sob fluxo de hidrogênio por 30 minutos para garantir o máximo de adsorção de H₂ sobre o Co reduzido. Em seguida, o sistema foi purgado com passagem de argônio puro até a voltagem se estabilizar. A dessorção do H₂ foi obtida aquecendo-se a amostra a 10 °C/min, ainda sob fluxo de argônio, até 1000 °C. Foram anotados os valores de temperatura e voltagem a cada minuto e os valores de vazão a cada 10 minutos.

IV.5.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS)

As amostras contendo cobalto foram analisadas pela técnica de espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (DRS/UV-VIS) utilizando-se um espectrômetro UV-VIS Varian Cary 5G, equipado com suporte de amostras de politetrafluoretileno (PTFE) e janela de quartzo, disponível no Departamento de Química da UFSCar. Esta análise permitiu identificar o estado de oxidação do precursor da fase ativa dos catalisadores.

Os espectros de reflectância difusa foram coletados na faixa de 200 nm a 800 nm, a temperatura ambiente. A reflectância obtida para a amostra $R(\lambda)$ foi dividida pela reflectância do suporte antes do cálculo da função *Kubelka Munk*, para que não houvesse contribuição do suporte, mascarando os resultados.

IV.5.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução

As análises de MET de Alta Resolução foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Estas medidas foram realizadas nas nanopartículas de cobalto, para a determinação da distribuição do tamanho das partículas formadas, e nas amostras contendo cobalto depositado em MCM-41, para observação de formatos, tamanhos, estrutura cristalina e localização das partículas de cobalto na matriz mesoporosa.

Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, disponível no LNLS, da marca JEM 3010 URP. O equipamento possui filamento termo-iônico de LaB_6 (alto brilho), voltagem de aceleração de 300KV, Peça Polar URP, 1,7 Å de resolução pontual, câmera digital para aquisição de imagens com 1024X1024 pixels de resolução (Gatan 194SC) e Câmera de TV com intensificador de Imagem Gatan 622. Os dados e as imagens obtidas foram analisados utilizando-se os programas Gatan DigitalMicrograph e Microcal Origin 7.5.

Para a análise das nanopartículas de cobalto, os colóides foram agitados em ultrassom até completa dissolução. Então, foi depositada uma grade de carbono sobre uma membrana de papel em uma Placa de Petri. Sobre a grade foram gotejadas duas gotas do colóide de nanopartículas dissolvidas em uma gota de hexano e submetidas à análise de HRTEM.

Para a análise nas amostras já preparadas, estas foram dissolvidas em álcool isopropílico puro (99,5%, Aldrich) em um béquer pequeno e levadas a um equipamento de ultrassom. Depois da completa dissolução, as soluções foram gotejadas em grades de carbono sobre uma membrana de papel em uma Placa de Petri. Depois de secas, a grades foram cuidadosamente inseridas no porta-amostras do microscópio e iniciou-se o procedimento de alinhamento e eliminação de astigmatismo das lentes condensadora e objetiva de acordo com o procedimento disponível no LME. As imagens foram obtidas com o auxílio do *software* Gatan Digitalmicrograph.

IV.5.10. Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES)

As análises por espectroscopia de Absorção de Raios X foram realizadas para estudar a estrutura das amostras contendo cobalto pela técnica de fotoabsorção de Raios X, além do acompanhamento da evolução das transformações químicas durante o processo de redução, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – SP. A linha relativa ao DXAS (D06A) opera com fonte de imã defletor D6, $\alpha\gamma=0,263$ mm, monocromador de silício curvo focalizante, espelho focalizante vertical de curvatura ajustável e câmara de detecção CCD com conversão de Raios X para a luz visível.

Antes da análise, as pastilhas de amostras foram preparadas diluindo-as em nitrato de boro (99%, Aldrich), na proporção 75 mg de amostra para 45 mg de BN. A mistura homogeneizada foi inserida em um peletizador revestido de um filme de *kapton*. Depois de preparada a pastilha, esta foi inserida em um obturador para a realização das medidas. Este procedimento foi realizado nas amostras contendo cobalto e nos suportes.

Assim, iniciou-se o procedimento de RTP/XANES utilizando-se câmara de ionização de gás. Depois das amostras serem inseridas em um forno com passagem do feixe de luz síncrotron, regulou-se a vazão da mistura redutora 5% H₂/He para 190 mL/min. Com o auxílio do software WinSpec, foram obtidos os espectros do ar e do suporte, cuja pastilha foi encaixada fora do forno, para serem considerados nos cálculos de energia. Procedeu-se da mesma maneira na obtenção dos espectros dos padrões de Co₃O₄, CoO e Co⁰. Com o pacote 3WinDCM programou-se o forno a partir da temperatura ambiente até 800 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Iniciada a rampa do forno com passagem de gás redutor, os espectros foram coletados automaticamente e salvos para tratamento dos dados nos programas *WinSpec32* e *Origin 7.5*.

IV.6. AVALIAÇÃO CATALÍTICA FRENTE À SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de Catálise Combinatorial, pertencente à Célula de Energias Renováveis do CENPES/PETROBRAS. A Figura IV.6 apresenta uma visão geral da unidade. É possível observar dois compartimentos distintos. No compartimento menor estão o gabinete elétrico e controle, um conjunto de duas séries de manômetros e um conjunto

de medidores e controladores de fluxo mássico da marca *Brooks*, ligados em série para cada um dos gases utilizados (parte da frente). O compartimento maior é formado, basicamente, pelos equipamentos analíticos (cromatógrafo Agilent 6890 e um conjunto de analisadores contínuos de gás da ABB), válvulas controladoras de pressão, medidor de fluxo, pré-aquecedor de gás, bomba de HPLC, fornos e 16 reatores. O sistema também conta com uma balança analítica para pesagem da fração de produtos condensáveis a 135 °C (fechamento do balanço de massa).

A pressão na entrada dos reatores foi mantida constante por meio de um sistema de controle de pressão, que envia o fluxo excedente de gás para o analisador ABB ou diretamente para a exaustão. Ao chegar à entrada dos reatores o fluxo de gás passou por um sistema de 16 tubos capilares de sílica fundida que distribuiu o gás pelos respectivos reatores.

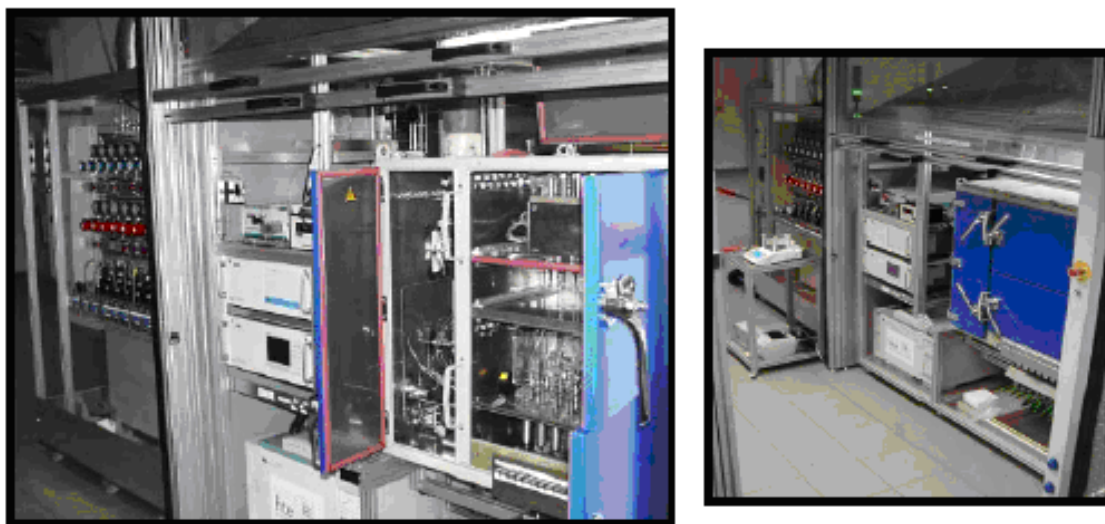


Figura IV.6. Visão geral da Unidade de Catálise Combinatorial.

A Figura IV.7 apresenta um esquema simplificado do funcionamento da unidade. A Síntese de Fischer-Tropsch provoca uma contração de volume que ocasiona variações de pressão e volume na saída dos reatores. Essa contração de volume foi compensada na unidade pela adição de nitrogênio ao sistema (*pressure hold gas*), distribuído por tubos capilares na saída de cada reator. Essa compensação da contração de volume é feita automaticamente pela unidade no medidor de fluxo de nitrogênio do *pressure hold gas*, que compensa a redução de fluxo observada pelo medidor de gás aquecido (HGFL) com o decorrer da reação. Um sistema com 16 tubos capilares fez a

diluição prévia, com nitrogênio (*strip gas*), do efluente de cada reator antes do efluente entrar nos vasos de condensação de líquidos. A diluição com nitrogênio permite manter os componentes voláteis do efluente (C_1 a C_{13} , água etc) na fase vapor e reduz a possibilidade de condensação nas linhas dos analisadores. Os vasos de condensação foram mantidos a uma temperatura entre 135 e 145 °C para permitir a condensação dos hidrocarbonetos C_{13+} . Os produtos líquidos foram coletados a cada 48 horas para fechamento do balanço de massa (pesagem dos hidrocarbonetos líquidos produzidos). Os componentes gasosos de cada reator foram direcionados para uma válvula de 16 vias para a seleção automática ou manual da corrente efluente de um dos 16 reatores para que seja enviado para análise (cromatógrafo e ABB). As correntes provenientes dos outros 15 reatores foram misturadas e podem ter sido enviadas para a exaustão ou para serem analisadas pelo ABB.

O sistema de análise dos produtos de reação por cromatografia gasosa (CG) na unidade é composto de três colunas. Os produtos são enviados para a primeira coluna na qual ocorre uma pré-separação dos hidrocarbonetos em duas frações distintas: C_1 - C_5 e C_6 - C_{30} . A primeira fração foi enviada para a coluna 2 por meio de uma válvula de três vias para separação individual de todos os componentes, cujo sinal é detectado no *back detector* (FID B ou 2). A segunda fração foi enviada para a coluna 3 pelo acionamento automático da válvula de 3 vias e as amostras foram separadas e enviadas para o *front detector* (FID A ou 1). O *loop* de amostragem de gases tem um volume de 250 μL e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.

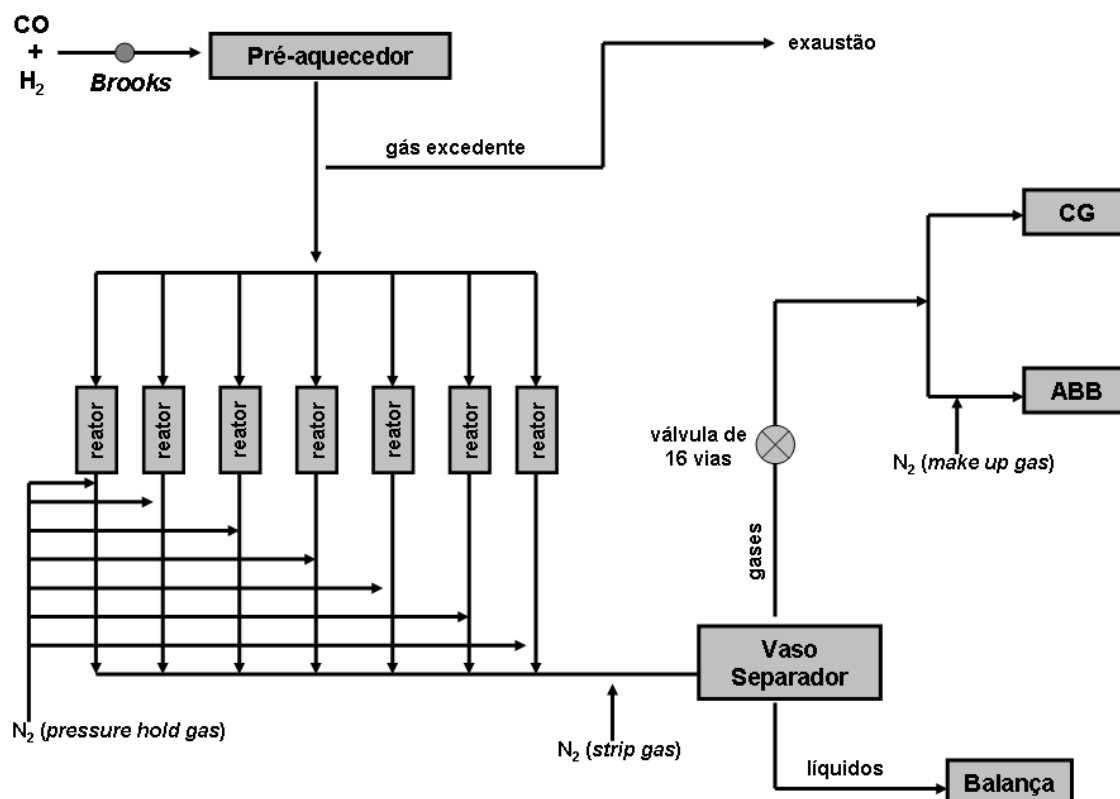


Figura IV.7. Esquema simplificado do funcionamento da unidade.

Antes da reação propriamente dita, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento composto pelas seguintes etapas:

Pesagem: Antes de realizar a pesagem dos catalisadores as amostras foram secas em estufa na temperatura de 120 °C por 3 horas. A massa de catalisador pesada foi adicionada de forma a preencher todo o reator.

Redução dos catalisadores *in-situ*: As amostras foram ativadas com hidrogênio puro a temperatura de 400 °C por 10 horas. Após as 10 horas, foi realizada uma redução lenta da temperatura do forno para 180 °C, mantendo-se a atmosfera de hidrogênio.

As condições de reação usadas para avaliação dos catalisadores foram baseadas nas condições descritas pela literatura (BESSELL, 1995, ZOLA, 2006 e TANG et al., 2003). Desta forma, os valores adotados foram:

Temperatura: 230 °C e 240 °C;

Pressão: 10 bar;

Razão H₂/CO: 2,15;

Tempo de reação médio: 170 h;

GSVH (velocidade espacial horária do gás) média: 1570 h⁻¹.

Para os cálculos de conversões e seletividades a diferentes produtos, foram utilizados os valores experimentais obtidos a partir das condições de operação da unidade e das análises dos produtos de reação.

A vazão volumétrica de gás aquecido que sai do reator (L/h) é obtida como:

$$HGFL^{Std} = HGFL \times \frac{60}{100} \quad (8)$$

A velocidade espacial horária do gás (h^{-1}) pode ser determinada como:

$$GHSV = \left(HGFL^{Std} - \frac{strip_gas}{nRx} \right) \times \frac{1000}{VolCat} \quad (9)$$

sendo: *strip_gas* a vazão volumétrica do hidrogênio usado para diluir o efluente de cada reator, *VolCat* o volume de catalisador usado (1 mL) e *nRx* o número de reatores (16).

A partir destes valores, é possível calcular o valor da vazão total (L/h), definida por:

$$vazão_total = HGFL^{Std} + vazão_makeup \quad (10)$$

sendo: a *vazão_makeup* a vazão de H_2 usada para diluir o efluente antes da entrada no detector ABB.

As vazões mássicas (g/h) do monóxido e do dióxido de carbono medidas no detector ABB podem ser calculadas a partir das Equações (11) e (12), respectivamente:

$$CO_{vazão} = vazão_total \times \frac{CO_{Vol\%}^{Efluente}}{100} \times \frac{mwtC}{Volmol} \quad (11)$$

$$CO_{2vazão} = vazão_total \times \frac{CO_{2Vol\%}^{Efluente}}{100} \times \frac{mwtC}{Volmol} \quad (12)$$

sendo *mwtC* a massa molar do carbono (12 g/gmol) e *Volmol* o volume molar do gás (22,414 L/gmol).

Para o cálculo das conversões, é necessário fazer um balanço de carbono e conhecer a quantidade de hidrocarbonetos líquidos e gasosos produzidos durante a

reação. A quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzidos durante a reação (g/h) pode ser calculada por:

$$HC_{vazão}^{gas} = vazão_{total} \times \frac{C_{1ppm}^{Efluente}}{10^6} \times \frac{mwtC}{mVol} \quad (13)$$

A quantidade de hidrocarbonetos líquidos produzidos durante a reação (g/h) pode ser calculada por:

$$HC_{vazão}^{liq} = \frac{m_{liq} \times mwtC}{mwtCH_2 \times t_{corrida}} \quad (14)$$

sendo m_{liq} a massa de HC líquidos condensados, pesada na saída do vaso separador e $t_{corrida}$ o tempo total da reação (h).

Combinando as Equações (13) e (14) determina-se a quantidade total de hidrocarbonetos produzida durante a reação (g/h):

$$totalHC_{vazão} = HC_{vazão}^{Gas} + HC_{vazão}^{Liq} \quad (15)$$

O balanço de carbono será, então, dado por:

$$balanço - C = totalHC_{vazão} + CO_{vazão} + CO_{2vazão} \quad (16)$$

A partir destes valores é possível determinar a conversão mássica de CO (reagente limitante) para a reação:

$$ConversãoTotal = \frac{totalHC_{vazão}}{balanço - C} \quad (17)$$

O balanço de massa do sistema pode ser avaliado de acordo com:

$$balanço_{massa} = 100 - \left(\frac{vazão_{calculada} - balanço - C}{vazão_{calculada}} \right) \times 100 \quad (18)$$

$$\text{sendo: } vaz\tilde{a}o_calculada = \left(HGFL - \frac{strip_gas}{nRx} \right) \times \frac{CO_{Vol\%}^{Efluente} \times wmtC}{mVol}$$

Por fim, as seletividades mássicas aos diferentes produtos (*i*) da Síntese de Fischer-Tropsch podem ser obtidas a partir das seguintes relações:

$$Area_i \% = \frac{Area_i}{Area_{total}} \times 100 \quad (19)$$

$$Vaz\tilde{a}o_i = \frac{Area_i \%}{100} \times HC_{vaz\tilde{a}o}^{Gas} \quad (20)$$

$$Seletividade_i = \frac{Vaz\tilde{a}o_i}{totalHC_{vaz\tilde{a}o}} \times 100 \quad (21)$$

($Area_i$ e $Area_{total}$ se referem às áreas obtidas dos cromatogramas)

Desta forma, foi possível avaliar a o desempenho dos catalisadores preparados em relação aos valores de conversão de CO e seletividade a produtos de cadeia longa.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DE ALTA RESOLUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE COBALTO

Inicialmente, foram testados três métodos diferentes para a síntese de nanopartículas de cobalto (Co-NPs) a fim de escolher o mais apropriado para a preparação dos catalisadores. Para isso, foram levados em consideração os formatos das partículas e a eficiência no controle de tamanho das partículas formadas.

O primeiro método testado, proposto por PUNTES et al. (2001), foi baseado na decomposição de carbonila de cobalto, em que a variação da quantidade de ácido oleico na síntese foi adotada para a variação do tamanho de partículas. As imagens de MET para as nanopartículas preparadas estão apresentadas na Figura V.1, com os respectivos histogramas de distribuição de tamanho apresentados na Figura V.2. À direita da Figura V.1 está apresentada a imagem das partículas obtida por alta resolução para cada uma das amostras. Em todos os casos, podem ser observadas partículas esféricas, de formato uniforme.

Como pode ser observado nas Figuras V.1 e V.2, as nanopartículas de cobalto preparadas pelo primeiro método apresentaram diâmetros médios de 7,2 nm \pm 1,7 nm (CoG), 7,1 nm \pm 1,0 nm (CoM) e 6,2 nm \pm 1,0 nm (CoP). As nanopartículas grandes (CoG) apresentaram um valor de diâmetro médio um pouco abaixo do esperado, enquanto o mesmo valor está um pouco acima do desejado para as nanopartículas pequenas (CoP).

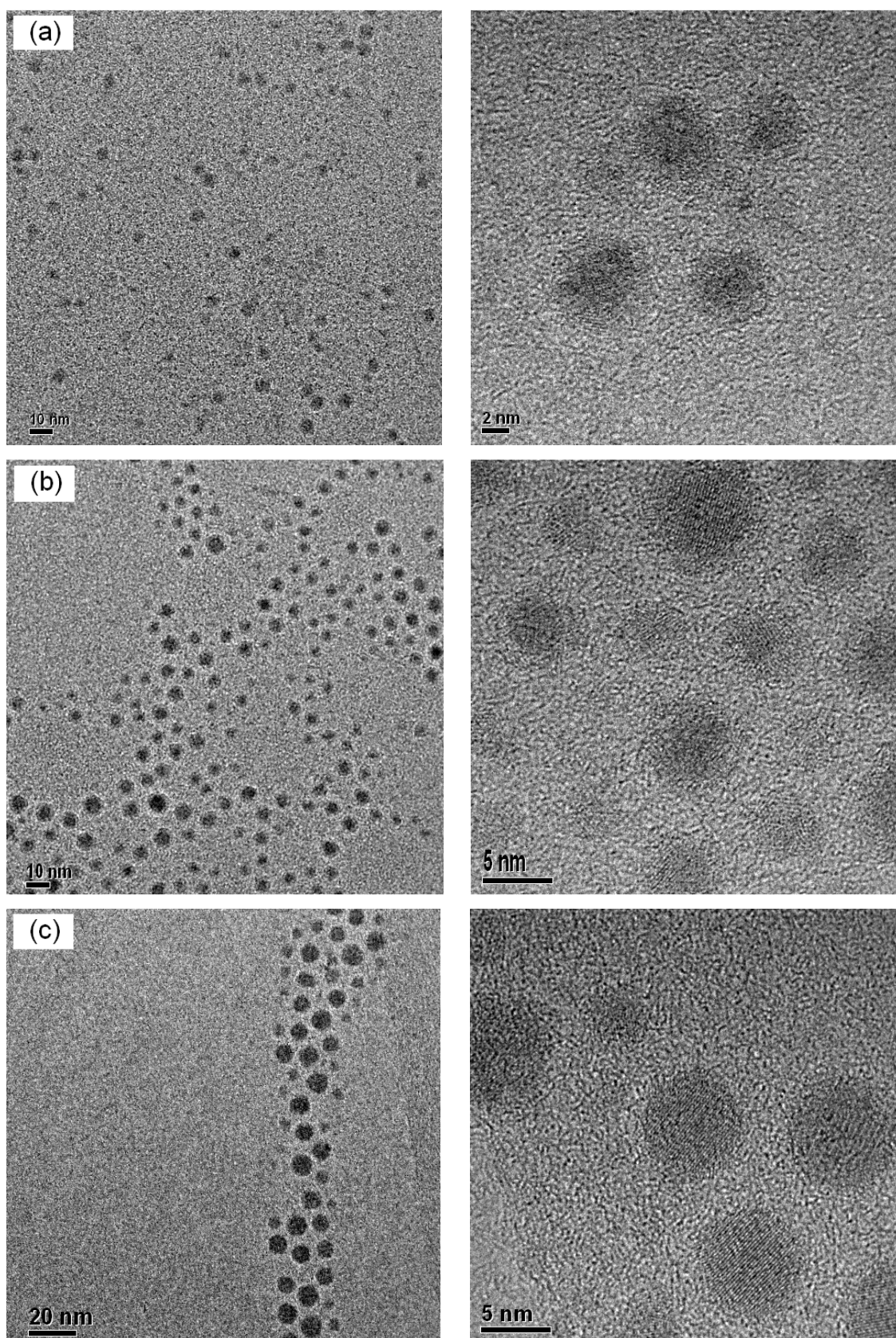


Figura V.1. Imagens de MET de alta resolução para nanopartículas de cobalto preparadas pelo método baseado na decomposição da carbonila: (a) CoP, (b) CoM e (c) CoG.

Além disso, as distribuições de tamanhos observadas nos histogramas (Figura V.2) foram um pouco largas. As nanopartículas de tamanho médio (CoM) mostraram uma distribuição de tamanho mais estreita e um diâmetro médio mais próximo do esperado.

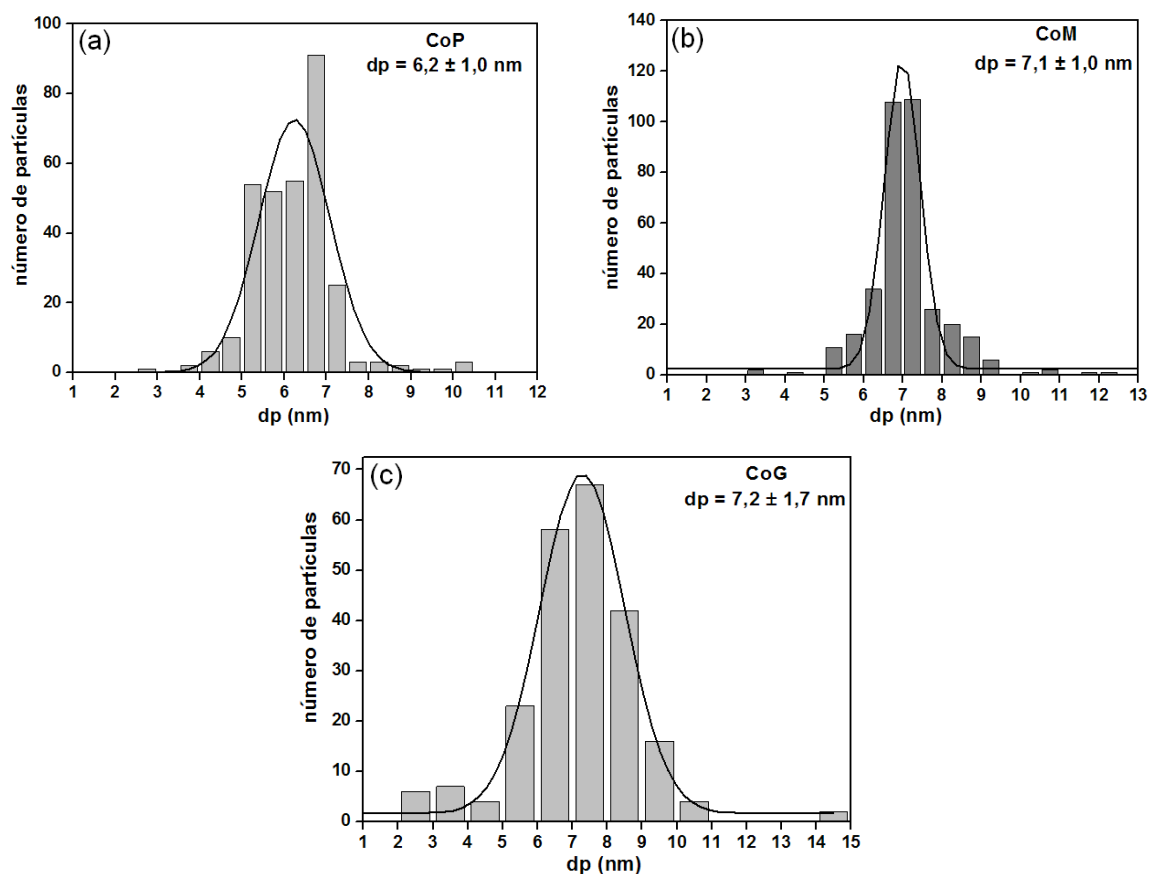


Figura V.2. Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas para nanopartículas de cobalto preparadas pelo método baseado na decomposição da carbonila: (a) CoP, (b) CoM e (c) CoG

De acordo com PUNTES et al. (2001), a decomposição da carbonila e a nucleação ocorrem instantaneamente após a injeção do precursor. O tempo de vida dos átomos em solução é curto, levando à formação simultânea de núcleos metálicos pequenos. Como esta decomposição ocorre muito rapidamente, as nanopartículas formadas podem apresentar tamanhos irregulares e o controle dos parâmetros é bastante crítico (WILCOXON e ABRAMS, 2006).

O controle da temperatura e da composição do surfactante modifica a interação partícula-molécula orgânica. Assim, o tamanho das partículas esféricas é controlado pela razão precursor/surfactante, temperatura de reação e tempo de injeção (PUNTES e

KRISHNAN, 2001). Além disso, o tamanho das partículas formadas depende da difusão do precursor na solução e seu contato com as partículas em formação (ROTSTEIN e TANNEMBAUM, 2002). Por isso, outro fator que deve ser levado em consideração é a agitação do balão, que deve ser vigorosa. Desta forma, o fato das nanopartículas formadas pelo primeiro método CoG e CoP não apresentarem o tamanho desejado, apesar de valores próximos ao esperado, pode ser atribuído a pequenas variações na agitação e ao tempo/modo de injeção. Entretanto, este método se mostrou muito eficaz na produção de nanopartículas de cobalto, sendo inclusive citado na literatura como um método promissor para a produção de fluidos magnéticos em grande escala (MURRAY et al., 2001b).

A Figura V.3 apresenta a imagem de MET para as nanopartículas preparadas pelo segundo método (processo poliól), proposto por WU et al. (2004).

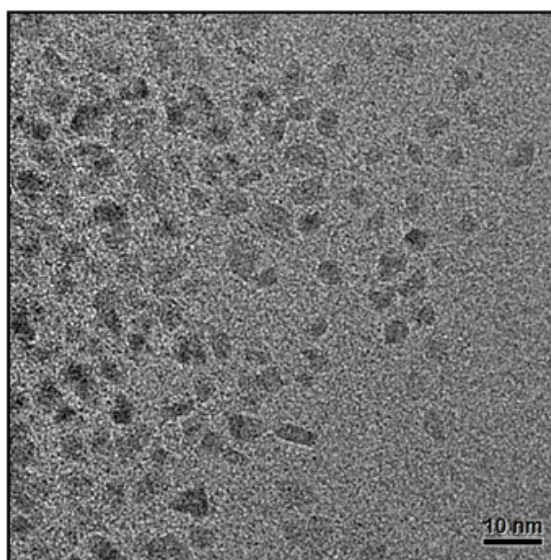


Figura V.3. Imagem de MET das nanopartículas de cobalto preparadas pelo método poliól.

Como pode ser visto, as nanopartículas de cobalto preparadas por este método não apresentaram um formato uniforme e poucas destas são esféricas. Esta imagem é semelhante à obtida no trabalho de WU et al. (2004). Podem ser observadas algumas aglomerações, indicando que as nanopartículas não estão bem dispersas. Desta forma, não foi possível a construção do histograma de distribuição de tamanho de partículas, que, além do formato não uniforme, apresentaram tamanhos variados. Neste método de síntese as nanopartículas metálicas são obtidas pela redução de sais metálicos com

polióis de elevados pontos de ebulição. É um processo mais lento, cuja nucleação e crescimento levam mais tempo devido às baixas taxas de reação e concentrações de monômero. Por isso, o controle do formato das partículas formadas por este método é mais difícil que em outros processos (CHA et al., 2005), como indicam os resultados ora obtidos.

Segundo WU et al. (2004), nesta rota de produção de nanopartículas de cobalto o ácido oleico é quimissorvido como carboxilato nas Co-NPs, em que dois átomos de oxigênio do carboxilato são coordenados simetricamente aos átomos de Co. A presença do ácido oleico nesta síntese favorece a formação de partículas facetadas, devido exatamente a esta coordenação (CHA et al., 2005).

De acordo com LISIECKI (2005), o melhor controle de formato é obtido combinando-se um surfactante adequado e a adsorção seletiva dos sais. Desta forma, a composição da solução afeta de maneira significativa a morfologia das nanopartículas, sendo o surfactante uma espécie de direcionador de formato (WANG et al., 2003). Segundo PUNTES et al. (2002), a quantidade de trioctilfosfina (TOP) adicionada à síntese pode modificar o formato destas partículas, agindo como um adsorvente seletivo e alterando a taxa de crescimento das diferentes faces dos cristais. As estruturas cristalinas do cobalto (hcp, fcc e ϵ) possuem energias muito próximas e, portanto, uma leve variação de temperatura ou uma mudança na ligação surfactante-Co interfere no formato das partículas (PUNTES et al., 2002). No caso do cobalto hexagonal, as partículas primárias estão na forma de plaquetas e suas aglomerações acontecem de maneira a se empilharem, assemelhando-se a uma mesofase de colunas (CHAKROUNE et al. 2003).

Portanto, este método, além de ser o mais trabalhoso, não forneceu resultados satisfatórios. Uma otimização na quantidade de TOP e ácido oleico poderia levar à formação de partículas esféricas.

A Figura V.4 mostra as imagens de MET e o histograma de distribuição de tamanho das partículas de cobalto preparadas pelo terceiro método, baseado na redução por borohidreto e proposto por ZHAO et al. (2003). As nanopartículas de cobalto preparadas pelo método 3 apresentaram um diâmetro médio de $3,6 \pm 0,6$ nm. Justamente pelo tamanho reduzido, o histograma mostrou uma distribuição mais larga. No entanto, a quantidade de ácido oleico adicionada foi o suficiente para que estas partículas estivessem na faixa de tamanho grande (CoG), o que indica que, por este

método que utiliza o redutor borohidreto de sódio, não foi possível controlar o tamanho de partículas.

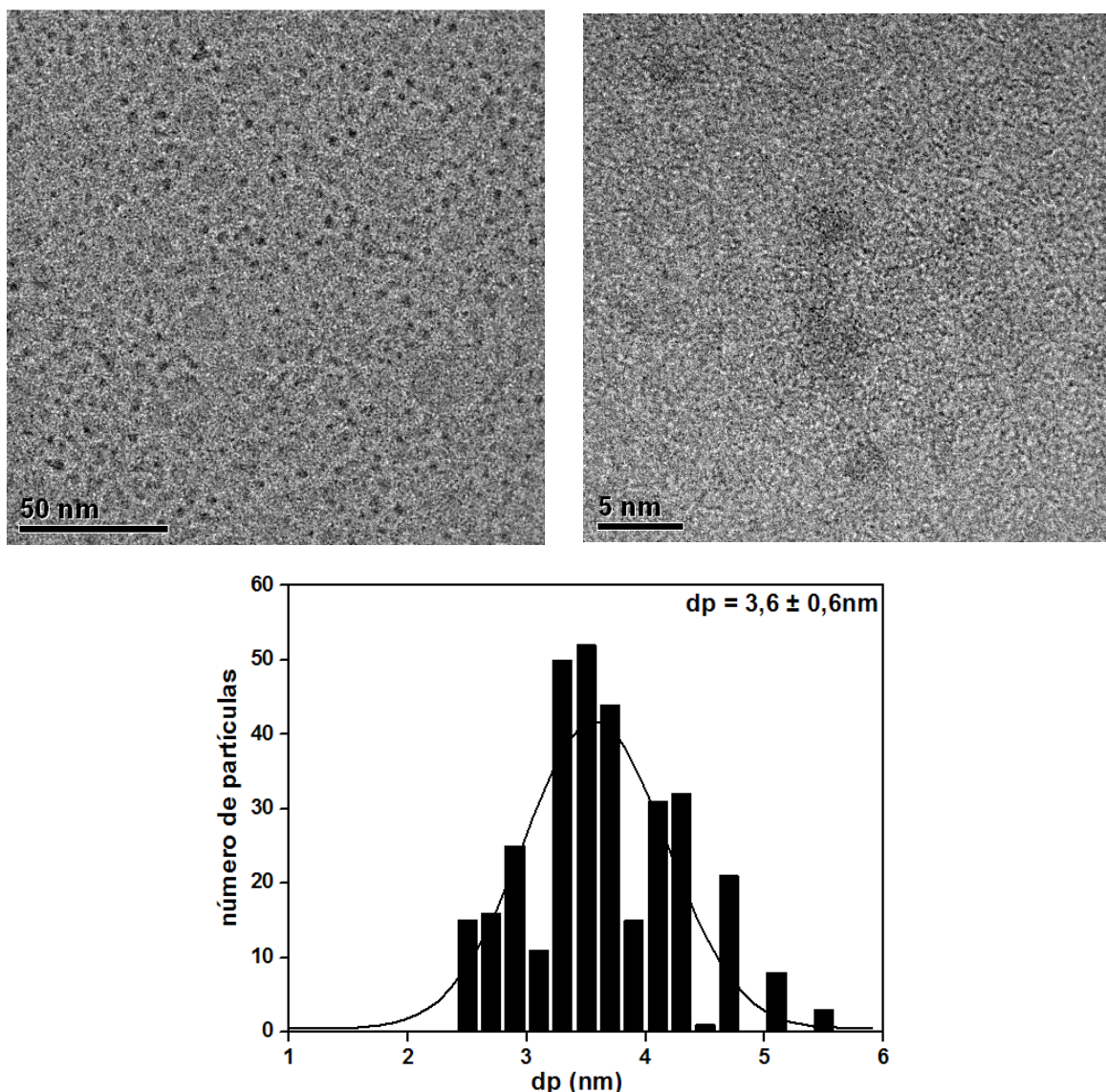


Figura V.4. Imagens de MET de alta resolução das nanopartículas de cobalto preparadas pela método baseado na redução por borohidreto.

De acordo com ZHAO et al. (2003), é importante que a redução do cobalto com borohidreto seja em meio não-aquoso, para se obter nanopartículas metálicas magnéticas puras (como Co fcc). Na presença de água, o produto primário é o Co_2B , enquanto no meio não-aquoso é o Co metálico, seguido da decomposição do B_2H_6 em boro e hidrogênio (GLAVEE et al., 1993a). A formação destes produtos primários não sofre influência da razão redutor/Co. No entanto, o tamanho das partículas depende, principalmente, da razão $\text{BH}_4^-/\text{metal}$, do pH e da agitação durante a síntese (GLAVEE

et al., 1993b). Segundo LISIECKI e PILENI (2003), a quantidade de NaBH_4 , que é um agente redutor muito forte, é o fator chave para controle da distribuição de tamanho de nanocristais. Utilizando-se altas concentrações de borohidreto, os nanocristais formados se mostram bem facetados e tendem a diminuir de tamanho. De acordo com os resultados obtidos, neste método a quantidade de NaBH_4 adicionada à síntese mostrou-se mais importante que a quantidade de ácido oleico. Assim, seria importante variar-se a razão $\text{NaBH}_4/\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para proporcionar o crescimento desejado das partículas.

Cabe lembrar que, para as amostras preparadas pelos métodos 1 e 3 (decomposição de organometálico e redução por borohidreto, respectivamente), de acordo com as imagens de alta resolução, as distâncias interplanares apresentaram valores em torno de 2,17 Å. De acordo com SUN e MURRAY (1999), esta distância corresponde à estrutura metálica ϵ -Co, com reflexões no plano (220). Este resultado confirma a formação do cobalto metálico como era esperado.

De acordo com os resultados obtidos, as nanopartículas escolhidas para a síntese de catalisadores deste trabalho foram aquelas obtidas pelo primeiro método, baseado na decomposição da carbonila em altas temperaturas. Este método se mostrou o mais adequado no controle de tamanho e formato pela variação na razão precursor/surfactante. As nanopartículas utilizadas foram as de tamanho médio (CoM), com diâmetro de 7,1 nm, por apresentarem uma distribuição de tamanho mais estreita e um tamanho mais próximo ao considerado ótimo para a Síntese de Fischer-Tropsch (BEZEMER et al., 2006).

V.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{29}Si DOS SUPORTES SILANIZADOS

Os suportes em que as nanopartículas preparadas foram incorporadas, além de sofrerem impregnação úmida convencional para comparação, foram silanizados por meio de contato com HMDS e tolueno em atmosfera inerte. O efeito da silanização foi investigado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si , cujos resultados estão apresentados na Figura V.5.

Como pode ser observado, todas as amostras apresentam ressonância em -109 ppm, correspondente à presença de átomos de silício na superfície ligados a quatro grupos siloxano, ou seja, $(\text{SiO})_4^*\text{Si}$ (Q_4). Para as amostras silanizadas, estes picos estão visivelmente maiores, indicando uma provável redistribuição de sítios silícicos

devido a reações na superfície de grupos SiOH com o HMDS. Além disso, nas amostras silanizadas ocorreu o desaparecimento do ombro em -101 ppm, atribuído a átomos de silício ligados a um grupo OH e outros três grupos siloxano, correspondendo ao grupo silanol isolado ou livre Q_3 ($(SiO)_3 \cdot SiOH$). Em todas as amostras, não se observou o pico relativo aos grupos de hidroxilas geminais (Q_2) em -92 ppm, não sendo possível uma conclusão sobre estes grupos. As amostras silanizadas apresentaram, ainda, uma ressonância intensa em 14 ppm que corresponde a átomos de silício ligados ao radical $Si(CH_3)_3$ (ZHAO et al., 1997).

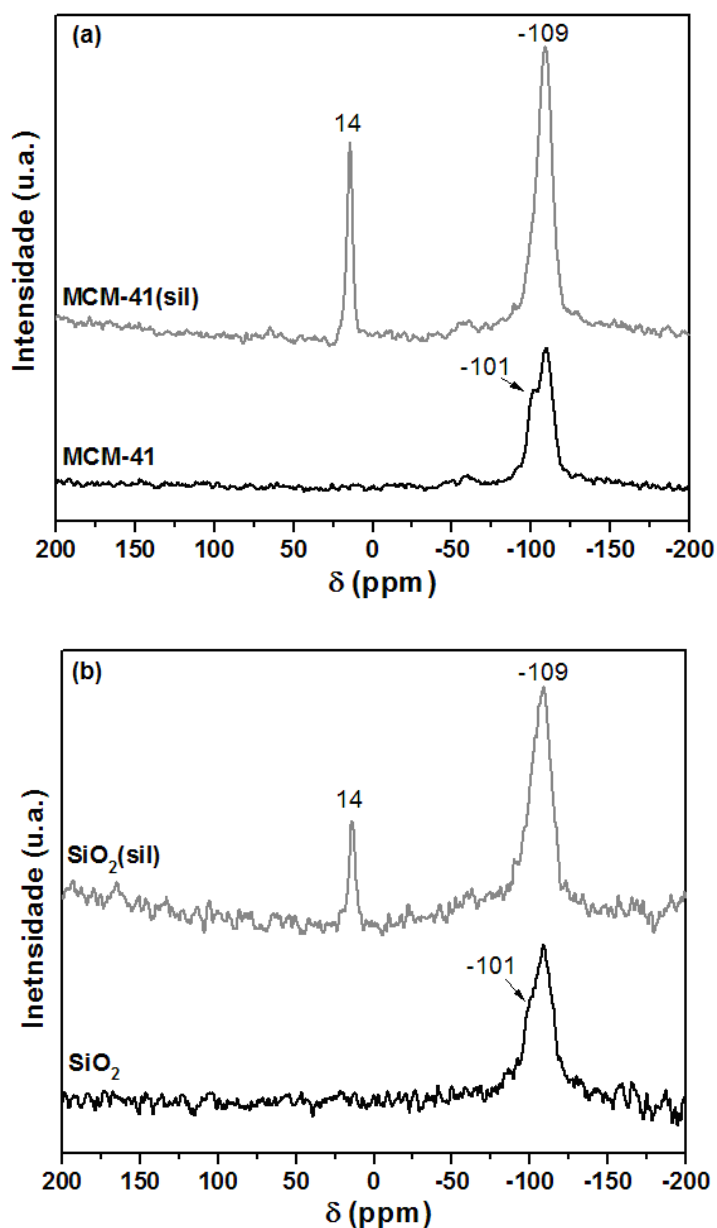


Figura V.5. RMN de ^{29}Si para as amostras de (a) MCM-41 e MCM-41 silanizada e (b) SiO_2 e SiO_2 silanizada.

Estes resultados confirmam a imobilização do organossilano na superfície da sílica e são muito semelhantes aos observados no trabalho de MARTÍNEZ e PRIETO (2007b), no qual se baseou para a realização do procedimento de silanização. Desta forma, as superfícies das amostras foram recobertas por grupos hidrofóbicos, já que provavelmente o agente silanizante HMDS reagiu com os grupos silanóis da superfície das sílicas.

V.3. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS PREPARADAS

V.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica

Os teores de cobalto efetivamente incorporados nas amostras de SiO₂ e MCM-41, conforme procedimentos descritos no Capítulo IV, são mostrados na Tabela V.1. Os teores de metal determinados por Espectrometria de Absorção Atômica estão em boa concordância com o teor nominal de 5% em massa.

Tabela V.1. Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas.

Amostra	Teor de Co (% m/m)
Co/MCM-41	4,69
Co/MCM-41(sil)	5,21
Co/SiO ₂	4,98
Co/SiO ₂ (sil)	4,92
Co(NPs)/MCM-41	4,83
Co(NPs)/MCM-41(sil)	4,60
Co(NPs)/SiO ₂	4,91
Co(NPs)/SiO ₂ (sil)	5,12
Co(sal)(a)-MCM-41	5,90
Co(sal)(d)-MCM-41	5,07
Co(sab)(a)-MCM-41	4,69
Co(sab)(d)-MCM-41	4,81
Co(NPs)(a)-MCM-41	4,41
Co(NPs)(d)-MCM-41	5,24

V.3.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada nas amostras contendo nanopartículas de cobalto para a confirmação da temperatura de calcinação. Foram também realizadas análises nas amostras de MCM-41 sem calcinar e no ácido oleico, para comparação. As curvas de perda de massa (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) estão apresentadas na Figura V.6.

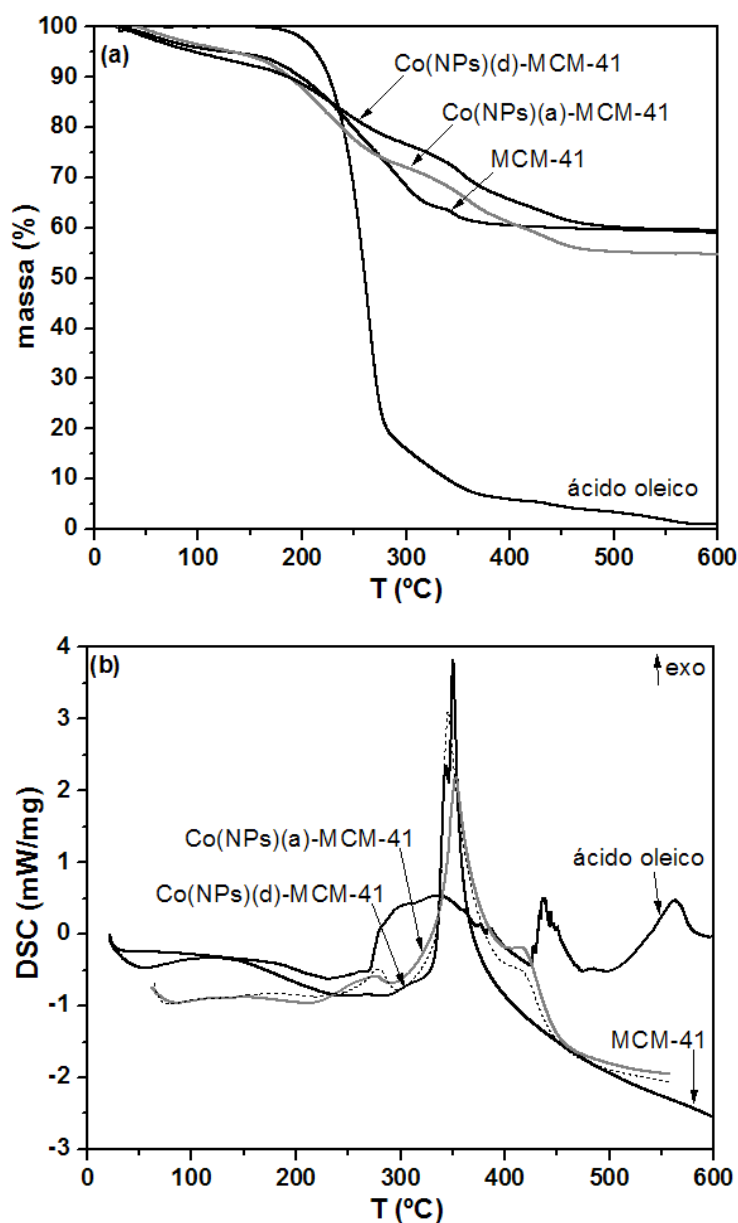


Figura V.6. Análise termogravimétrica das amostras preparadas pela adição de Co-NPs na síntese da MCM-41: (a) perda de massa e (b) DSC.

Como pode ser observado na Figura V.6(a), as amostras de MCM-41 sofrem uma perda de aproximadamente 10% da massa entre a temperatura ambiente e 200 °C, referente à dessorção da água fisicamente adsorvida (KOH et al., 1997, ZHAO et al., 1996). Na temperatura de 350 °C ocorre a decomposição de aproximadamente 40% da massa total na amostra MCM-41. Segundo ZHAO et al. (1996), a perda de massa entre 150-380 °C corresponde à decomposição e combustão das espécies orgânicas da estrutura (*template*). Neste ponto, inclusive, está localizado o maior pico exotérmico relativo à análise de DSC (Figura V.6b). A partir desta temperatura, a perda de massa é atribuída à perda de água via condensação dos grupos silanóis para a formação de grupos siloxano (KOH et al., 1997). Esta perda ocorre de maneira suave, na faixa 350-400 °C, e a partir desta faixa a massa permanece constante.

As amostras de MCM-41 contendo nanopartículas de cobalto apresentaram um comportamento muito semelhante ao da amostra MCM-41. No entanto, a perda de massa continua ocorrendo de maneira suave no terceiro estágio durante uma faixa maior de temperaturas, tornando-se constante a partir de 500 °C. Este comportamento por ser atribuído a interações do colóide de nanopartículas de cobalto com os grupos silanóis da estrutura MCM-41, retardando sua condensação. O ácido oleico contido no colóide não aparenta interferir na perda de massa, pois sua decomposição mostra-se quase completa entre 200-250 °C, de maneira semelhante a o que é mostrado na literatura (LI et al., 2007).

Desta forma, como a perda de massa cessa em aproximadamente 500 °C nas amostras contendo as nanopartículas de cobalto, a temperatura de 520 °C foi fixada para a calcinação de todas as amostras recém-preparadas de MCM-41. Nesta temperatura, pode-se garantir a decomposição completa do *template*, apesar de causar o desaparecimento do ácido oleico usado como passivante das nanopartículas. É esperado que as nanopartículas, nesta fase da síntese de amostras, já estejam bem ancoradas e estáveis na estrutura da MCM-41.

V.3.3. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de Difratometria de Raios X foi realizada em todas as amostras contendo cobalto, no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, para observação dos picos relativos às espécies metálicas. No caso das amostras preparadas em MCM-41, a análise também foi realizada no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$ para a verificação do pico relativo a estrutura MCM-41.

Como pode ser observado na Figura V.7(a), os difratogramas das amostras preparadas por impregnação úmida em MCM-41 estão em boa concordância com os apresentados na literatura, em que o pico mais intenso em aproximadamente $2\theta = 2,3^\circ$ é atribuído ao plano de reflexão (100) da estrutura hexagonal dos mesoporos (KRESGE et al., 1992, MATSUMOTO et al., 1999). Picos menos intensos e alargados, formando "ombros" entre $2\theta = 4,0 - 5,5^\circ$, são referentes aos planos (110) e (200), que mostram a ordenação da estrutura. As amostras contendo cobalto mantiveram estas características, sendo que a amostra de MCM-41 silanizada apresentou uma diminuição da intensidade do pico em $2,3^\circ 2\theta$, indicando um que o procedimento de silanização causou uma pequena diminuição na ordenação da estrutura.

Na Figura V.7(b) pode-se observar os difratogramas obtidos para as amostras contendo cobalto, no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Os picos foram identificados pela comparação com fichas JCPDS, com o auxílio do pacote computacional *X'Pert HighScore 2.1b* (PANalytical B.V.). Para as amostras de MCM-41, pode-se observar que o pico referente ao Co_3O_4 (JCPDS 00-009-0418), em aproximadamente $2\theta = 36,9^\circ$, mostrou-se pouco intenso. Este pico apresentou-se mais intenso para as amostras preparadas sobre sílica, que apresentou outros picos em $2\theta = 31,3^\circ$, $44,9^\circ$ e $59,4^\circ$, também referentes ao Co_3O_4 (JCPDS 00-001-1152). Em especial, nas amostras preparadas sobre sílica observa-se um "ombro" em $18,8^\circ 2\theta$, dentro do pico alargado entre $15-30^\circ 2\theta$ referente à sílica amorfa, que pode indicar a presença de silicato (Co_2SiO_4) (JCPDS 00-029-0507). Os outros picos referentes ao silicato podem estar sobrepostos aos picos do Co_3O_4 por ambos apresentarem estrutura em espinélio e, conseqüentemente, picos muito próximos.

A Tabela V.2 mostra os diâmetros médios de cristalitos de Co_3O_4 , calculados pela equação de Scherrer de acordo com a largura do pico do óxido em $2\theta = 36,9^\circ$. Pode se observar que as amostras preparadas sobre MCM-41 apresentaram diâmetros de cristalitos de óxido de cobalto reduzidos, indicando que a peneira molecular pode possuir aberturas de poros pequenas, o que não permitiu o crescimento das partículas durante a impregnação. No entanto, este resultado deve ser visto com ressalvas, pois a equação de Scherrer não é aplicável para partículas com diâmetros abaixo de 20 nm. Este fato só será comprovado pelas análises de microscopia eletrônica de alta resolução.

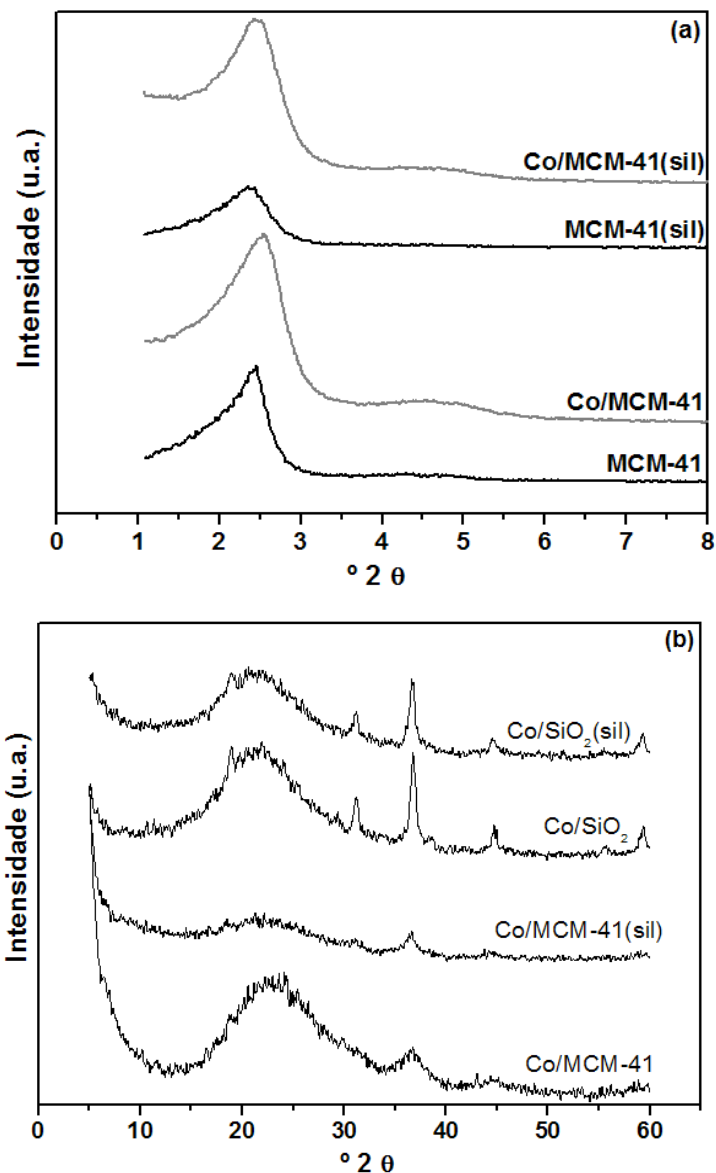


Figura V.7. Difratometria de Raios X das amostras preparadas por impregnação úmida (a) no intervalo $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 8^{\circ}$ e (b) no intervalo $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$.

Tabela V.2. Diâmetros médios de cristalitos de Co₃O₄ das amostras preparadas por impregnação úmida.

Amostra	dp (nm)
Co/MCM-41	4,03
Co/MCM-41(sil)	7,38
Co/SiO ₂	15,8
Co/SiO ₂ (sil)	16,3

A Figura V.8 mostra os difratogramas das amostras obtidas por impregnação incipiente das nanopartículas. O pico localizado em $2,3^\circ 2\theta$ se manteve nas amostras contendo cobalto, no entanto, este pico foi ligeiramente deslocado para ângulos maiores, sugerindo uma contração dos poros devido à presença das espécies contidas no colóide de nanopartículas, o que pode ter causado uma pequena desorganização da estrutura (VOEGLIN et al., 1997). Não foram observados picos no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, indicando que a quantidade de óxido pode ser muito pequena ou comprovando a existência de partículas com diâmetros reduzidos.

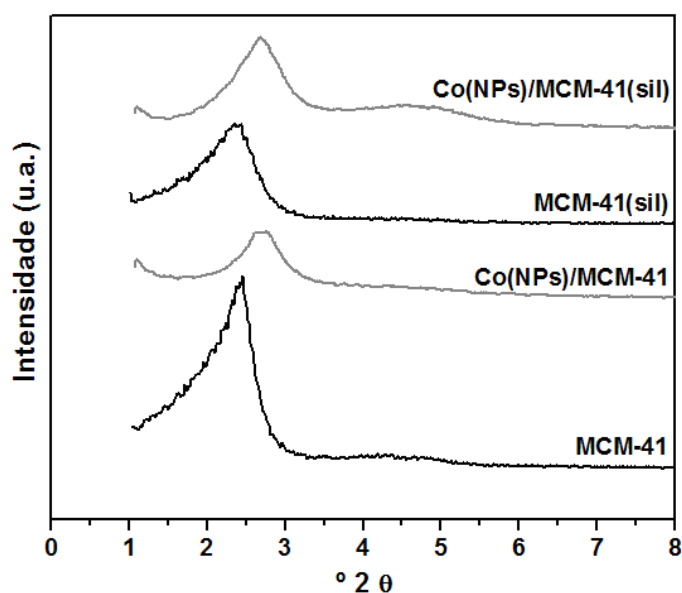


Figura V.8. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por impregnação de Co-NPs, no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$.

A Figura V.9 apresenta os difratogramas das amostras preparadas pela adição de sal e de nanopartículas de cobalto durante a síntese da MCM-41, antes e depois da fonte de sílica (TEOS). As amostras apresentaram o pico principal alargado e menos intenso que a MCM-41 pura, principalmente quando se adicionou o metal antes da fonte de sílica. Apesar de a estrutura hexagonal ter se formado, houve a formação dos canais mesoporosos menos ordenados (BHOWARE e SINGH, 2007, SZEGEDI et al., 2004). Não foram observados picos no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

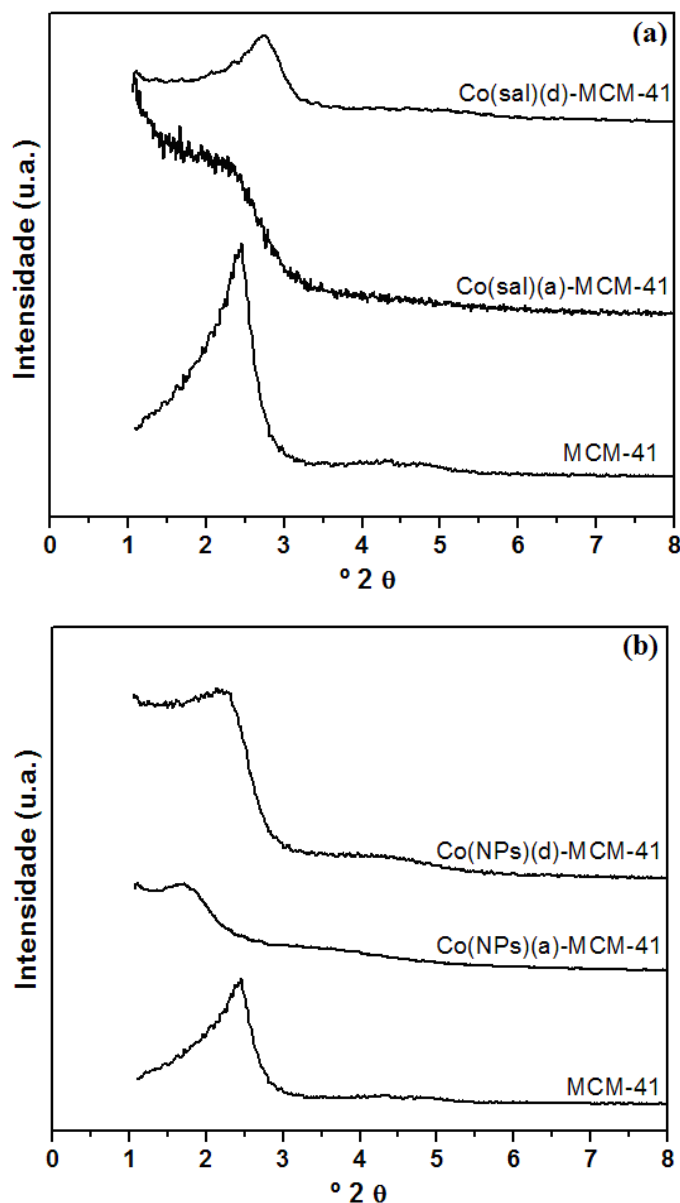


Figura V.9. Difractometria de Raios X das amostras preparadas por adição de sal de cobalto (a) e de Co-NPs (b) na síntese da MCM-41 no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$.

Contrastando com estes resultados, as amostras preparadas pela adição de sabão de cobalto durante a síntese da MCM-41 apresentaram uma melhor ordenação. Os difratogramas obtidos (Figura V.10) foram semelhantes aos da MCM-41 pura. De acordo com GROSSHANS-VIÈLES et al. (2007), o sabão metálico é incorporado nas micelas de CTABr devido a interações iônicas e lipofílicas. Em altas concentrações, a presença do sabão pode enfraquecer a micela. No entanto, em menores concentrações (baixos teores de cobalto), este efeito de carga pode ser positivo. Ou seja, o sabão estaria agindo como um "co-template", direcionando a estrutura formada para uma

melhor ordenação. Assim como para as outras amostras preparadas pela adição do metal na síntese, não foram observados picos no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

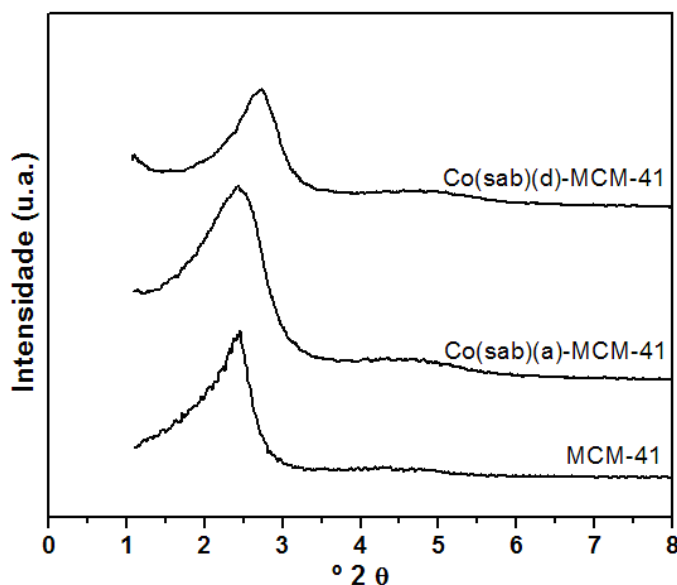


Figura V.10. Difratometria de Raios X das amostras preparadas por adição de sabão de cobalto na síntese da MCM-41 no intervalo $1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$.

V.3.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

Foram realizadas análises de adsorção/dessorção de N₂ nos suportes e nas amostras contendo cobalto. A Figura V.11 mostra as isotermas obtidas para as amostras preparadas por impregnação úmida. As amostras de MCM-41 (Fig. V.11a) apresentaram isotermas do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, enquanto as amostras preparadas a partir de SiO₂ (Fig V.11b) apresentaram comportamento tipo II, típico de materiais não porosos. Adicionalmente, observa-se uma leve histerese na amostra de MCM-41 do tipo H1, indicando que o material possui poros irregulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas (GREGG e SING, 1982).

Comparando-se o comportamento entre as amostras silanizadas e não silanizadas antes da impregnação de cobalto, pode-se notar que o processo de silanização causa uma diminuição no volume de N₂ adsorvido, devido à incorporação de organosilanos que podem bloquear parcialmente os canais (DÍAZ et al., 1997).

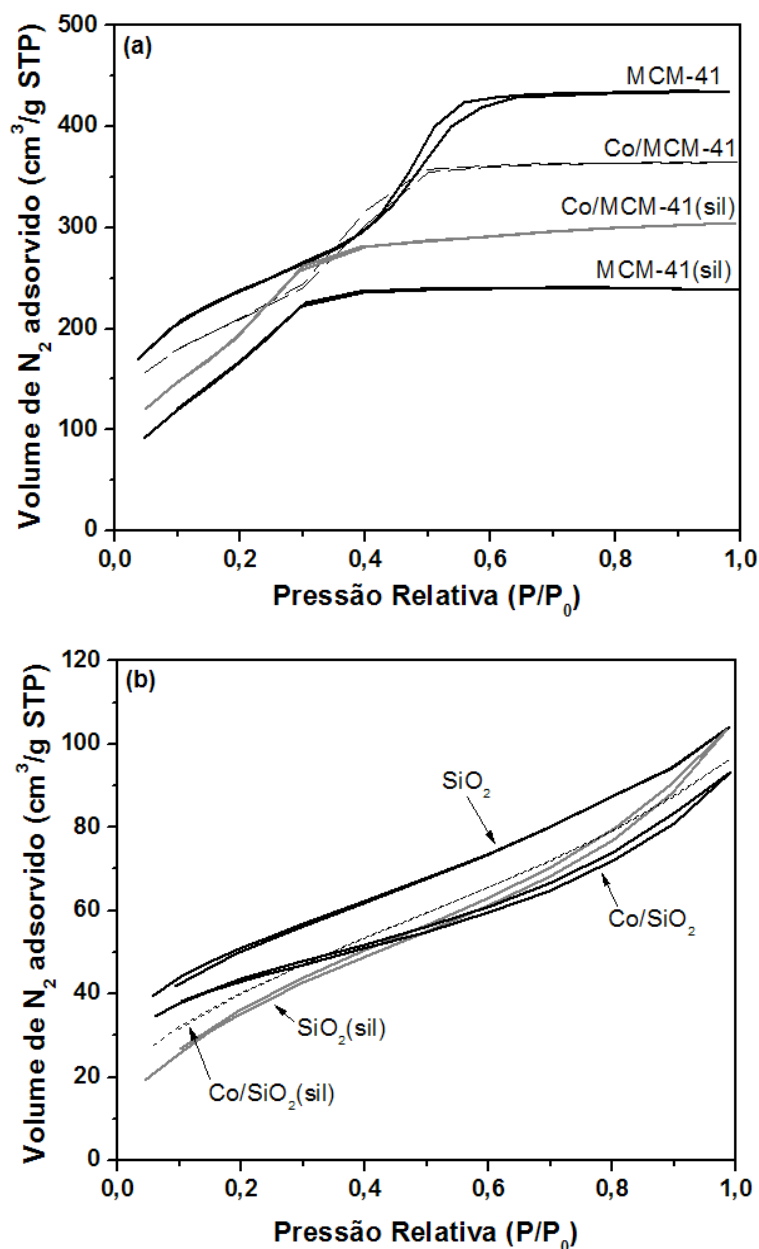


Figura V.11. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras preparadas por impregnação úmida em (a) MCM-41 e (b) SiO₂.

A Tabela V.3 mostra os parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação úmida. Primeiramente, pode-se observar que a peneira molecular MCM-41 preparada apresenta uma predominância de microporos em relação aos mesoporos. As amostras não silanizadas, depois da impregnação do metal, apresentaram menores valores de área superficial e de volume e diâmetro de poros. Este fato pode sugerir a aglomeração de espécies de cobalto dentro dos canais, bloqueando parcialmente sua entrada e, assim, dificultando o acesso do nitrogênio ao seu interior. No entanto, ocorreu um comportamento diferente nas amostras silanizadas: a amostra contendo cobalto

apresentou maiores quantidades de nitrogênio adsorvido durante a análise (Fig. V.11) e maiores valores de área superficial e diâmetros de poros (Tabela V.3) em relação ao suporte. Apesar da diferença pequena entre os dois valores, pode-se sugerir que durante a impregnação ocorra a remoção de alguns grupos organosilanos, que são maiores em relação ao cobalto, levando a uma leve desobstrução dos poros.

Tabela V.3. Parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação úmida.

Amostra	A_{SUP}^1 (m^2/g)	A_{mesop}^2 (m^2/g)	A_{microp}^3 (m^2/g)	V_{poros}^4 (cm^3/g)	D_{poros} (Å)
MCM-41	963	309	654	0,757	32,5
MCM-41 (sil)	708	101	607	0,486	20,9
Co/MCM-41	748	202	546	0,547	30,2
Co/MCM-41 (sil)	804	151	653	0,553	23,5
SiO ₂	180	65,2	115	0,146	35,8
SiO ₂ (sil)	142	84,4	57,6	0,186	45,1
Co/SiO ₂	150	58,4	91,6	0,126	38,5
Co/SiO ₂ (sil)	152	69,5	82,5	0,157	39,1

¹ Área Superficial: Calculada pelo método BET

² Área de Mesoporos: Calculada pelo método *t-plot*

³ Área de Microporos: Calculada pelo método *t-plot*

⁴ Volume Total de Poros: Calculado pelo método BJH

A Figura V.12 apresenta a distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas a partir de MCM-41 e de SiO₂ por impregnação úmida. Observa-se uma distribuição monomodal para as amostras de MCM-41, mantida após a impregnação, e multimodal para as amostras de SiO₂, por se tratar de uma sílica não porosa.

A Figura V.13 apresenta as isotermas obtidas para as amostras preparadas por impregnação incipiente das nanopartículas de cobalto. Pode-se observar que a estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41 se manteve após a impregnação, devido ao formato tipo IV das isotermas (Fig. V13a). No entanto, houve uma modificação na condensação capilar do material, antecipando este fenômeno para pressões parciais mais baixas. Tanto para estas amostras quanto para as amostras preparadas a partir da sílica (Fig. V13b), observa-se uma grande diminuição no volume de N₂ adsorvido nas amostras contendo Co-NPs.

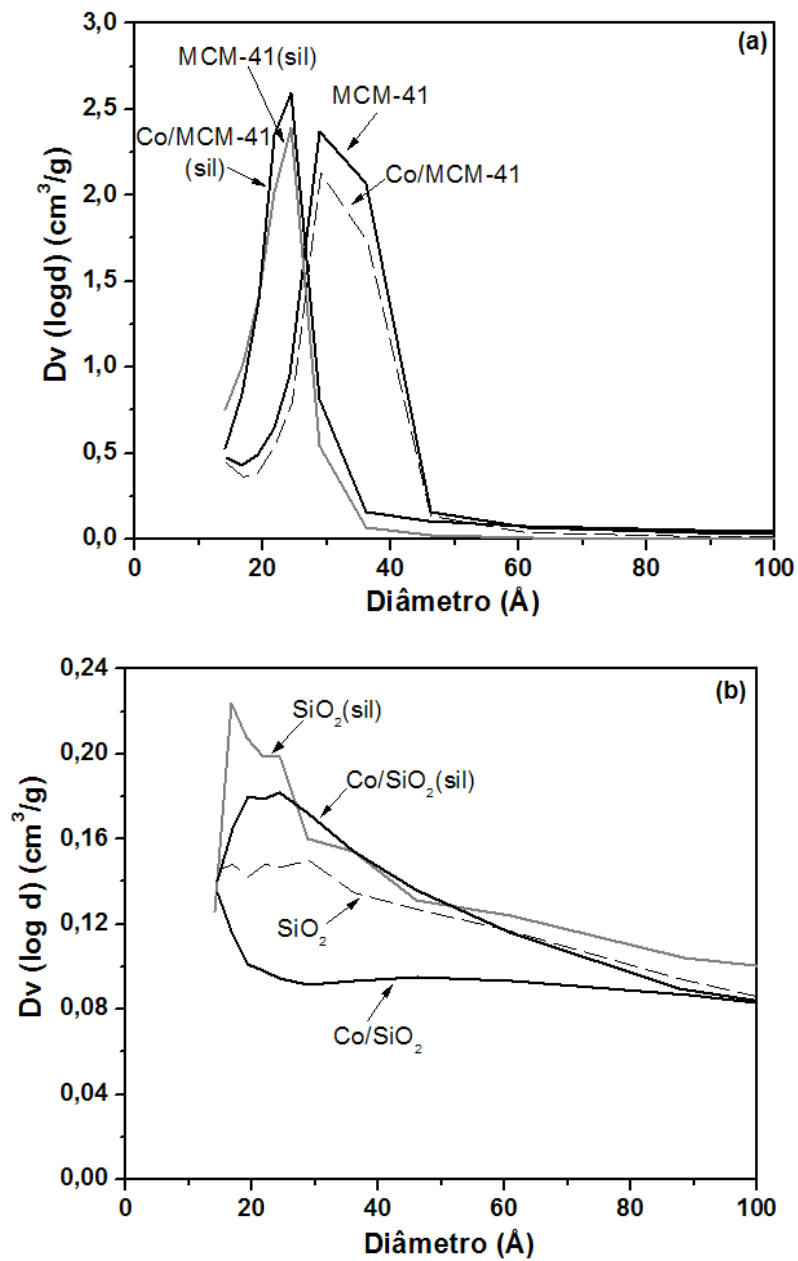


Figura V.12. Distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas por impregnação úmida em (a) MCM-41 e (b) SiO_2 .

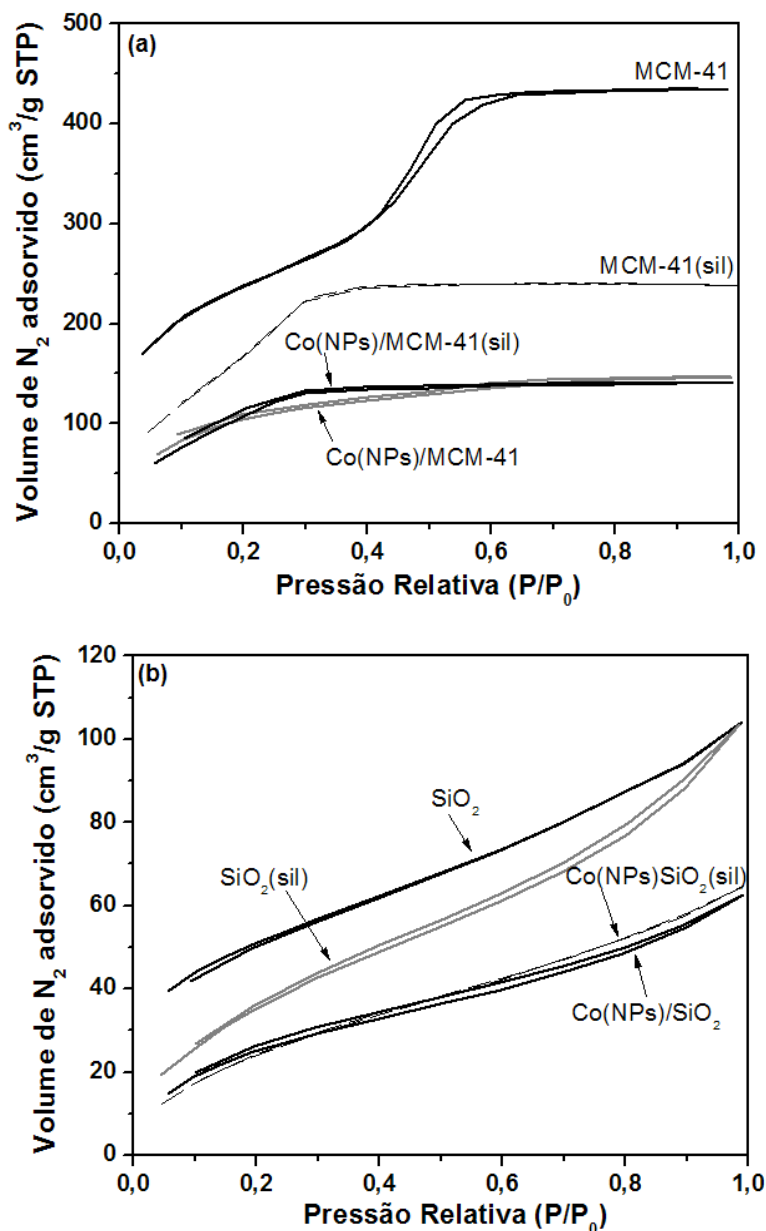


Figura V.13. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs) em (a) MCM-41 e (b) SiO_2 .

A Tabela V.4 apresenta os parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação incipiente das nanopartículas de cobalto. Pode-se observar que houve uma grande diminuição nos valores de área superficial (cerca de 50%) das amostras depois da impregnação de Co-NPs. Este fato deve ser atribuído à presença de grupos orgânicos residuais da síntese de nanopartículas, além de compostos de cadeia relativamente longa (octano, octanol e ácido oleico) utilizados na redispersão das partículas, estarem presentes no colóide durante a impregnação. Estes compostos podem ter bloqueado

significativamente os poros do suporte, impedindo o acesso das moléculas de nitrogênio durante a análise.

Tabela V.4. Parâmetros texturais das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs).

Amostra	A_{SUP}^1 (m^2/g)	A_{mesop}^2 (m^2/g)	A_{microp}^3 (m^2/g)	V_{poros}^4 (cm^3/g)	D_{poros} (Å)
MCM-41	963	309	654	0,757	32,5
MCM-41 (sil)	708	101	607	0,486	20,9
Co(NPs)/MCM-41	394	67,3	327	0,244	23,1
Co(NPs)/MCM-41 (sil)	461	56,6	404	0,279	18,9
SiO ₂	180	65,2	115	0,146	35,8
SiO ₂ (sil)	142	84,4	57,6	0,186	45,1
Co(NPs)/SiO ₂	99,5	45,5	54,0	0,112	38,9
Co(NPs)/SiO ₂ (sil)	99,3	50,3	49,0	0,122	40,3

¹ Área Superficial: Calculada pelo método BET

² Área de Mesoporos: Calculada pelo método *t-plot*

³ Área de Microporos: Calculada pelo método *t-plot*

⁴ Volume Total de Poros: Calculado pelo método BJH

A Figura V.14 apresenta a distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas por impregnação incipiente de nanopartículas de cobalto. A amostra de MCM-41 silanizada se mostrou mais estável depois da impregnação, mantendo sua distribuição de poros (Fig V.14a). No entanto, a presença de grupos orgânicos parece ter prejudicado a estrutura da MCM-41 após a impregnação de Co-NPs, modificando sua distribuição de poros a ponto do comportamento se assemelhar ao da sílica não porosa (Fig V.14b).

A Figura V.15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras preparadas pela adição de cobalto durante a síntese da MCM-41. Pode-se observar que as amostras preparadas pela adição de sal na síntese (Fig. V15a) apresentaram um comportamento mais próximo ao da MCM-41, ocorrendo apenas um bloqueio parcial dos poros pelas espécies de cobalto. A adição de sabão na síntese (Fig V.15b) causou uma antecipação na pressão parcial na qual ocorre o ponto de inflexão, indicando uma modificação no fenômeno de condensação capilar. Este fato já era esperado, pois qualquer molécula diferente adicionada à síntese pode causar uma leve modificação na porosidade do material formado. Para as amostras preparadas pela adição de nanopartículas na síntese (Fig V15c), observa-se que a amostra Co(NPs)(a)-MCM-41 apresentou um comportamento bem diferente em relação à MCM-41. Neste caso, a

histerese observada é do tipo H2, indicando que houve a formação de poros cilíndricos como da MCM-41, mas com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo "garrafa" (GREGG e SING, 1982). Neste caso, a adição de um colóide hidrofóbico contendo diversas moléculas orgânicas antes da adição da fonte de sílica pode ter interferido na formação das micelas e sua posterior interação com o silicato, onde justamente ocorre a formação dos poros cilíndricos (HOLMES et al., 1998).

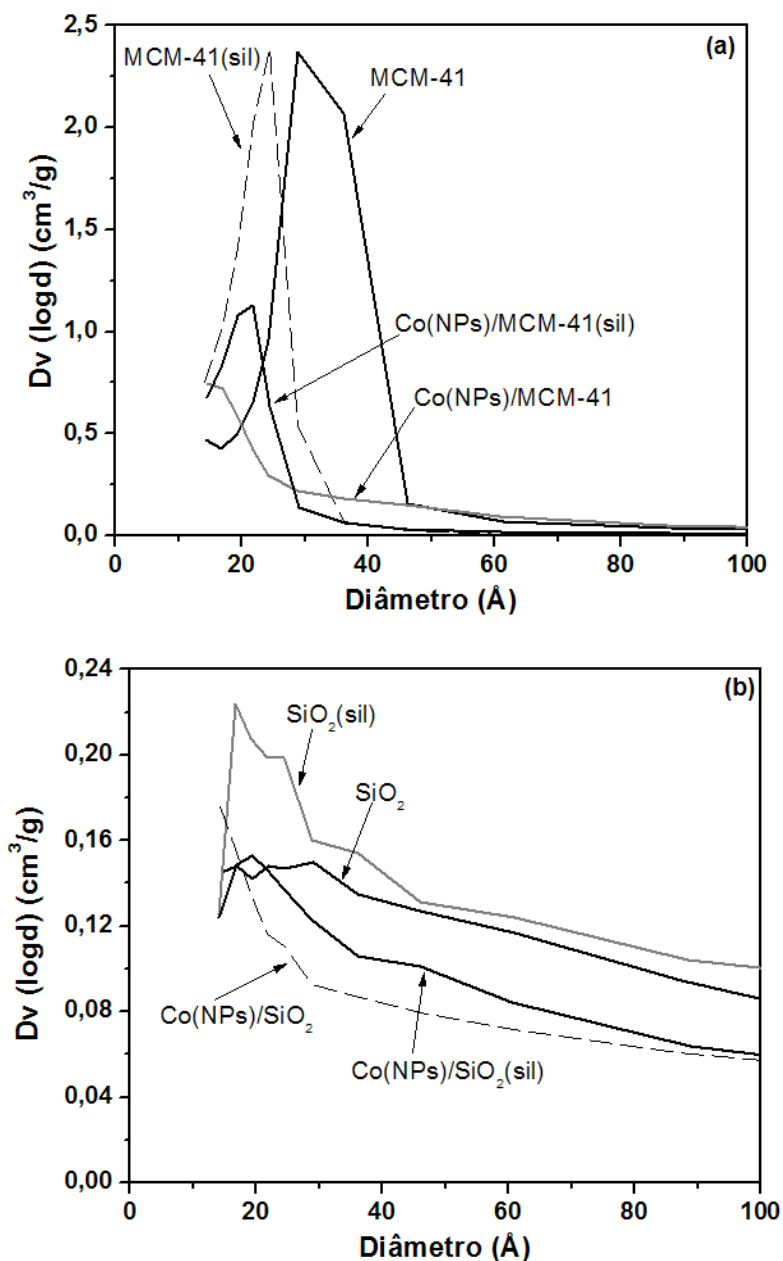


Figura V.14. Distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co(NPs) em (a) MCM-41 e (b) SiO₂.

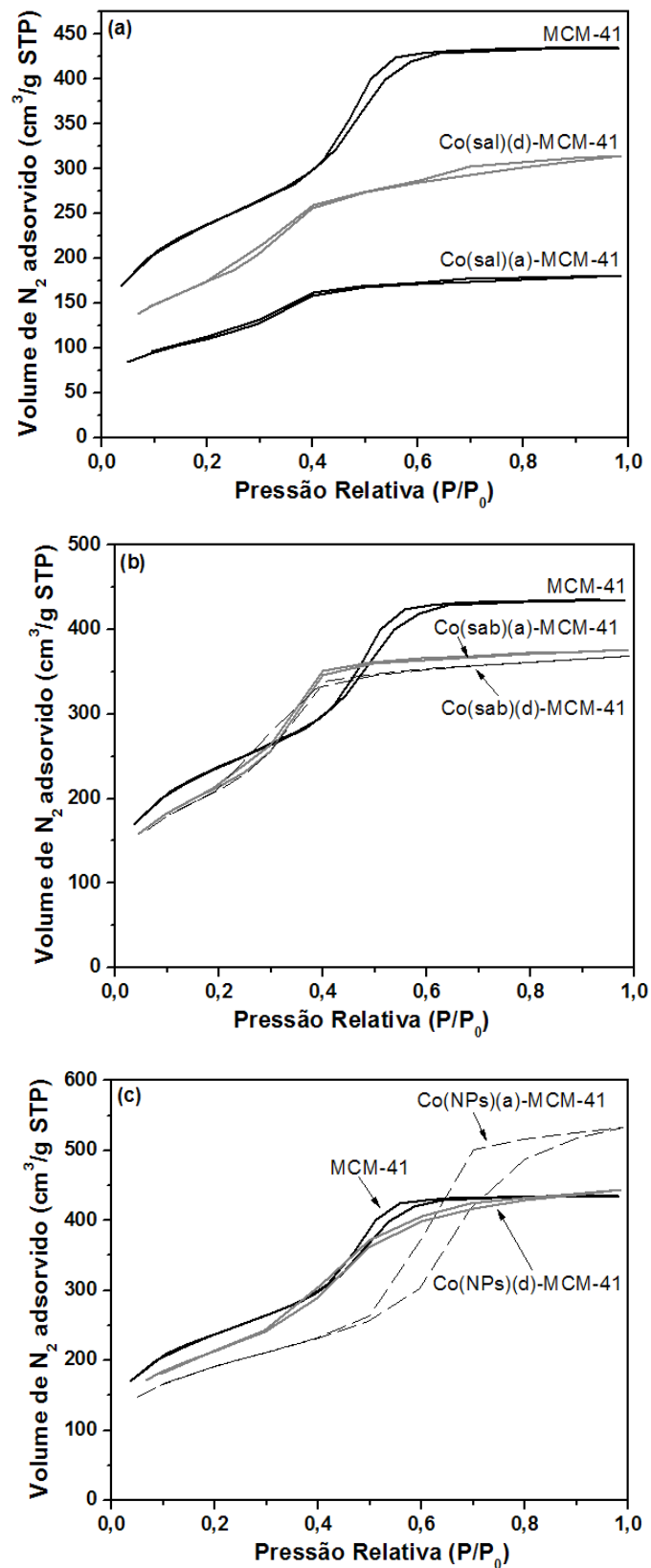


Figura V.15. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras preparadas por adição durante a síntese da MCM-41 (a) de sal de cobalto, (b) de sabão de cobalto e (c) de nanopartículas de cobalto.

A Tabela V.5 apresenta os parâmetros texturais das amostras preparadas pela adição do metal durante a síntese da MCM-41. Mais uma vez observa-se que a presença de cobalto na matriz mesoporosa causou uma diminuição nos valores de área superficial, sugerindo o bloqueio dos poros pelas espécies metálicas. Além disso, assim como para as outras amostras de MCM-41 preparadas por este método de síntese, existe uma predominância de microporos em relação aos mesoporos.

Tabela V.5. Parâmetros texturais das amostras preparadas pela adição no metal durante a síntese da MCM-41.

Amostra	A_{SUP}^1 (m^2/g)	A_{mesop}^2 (m^2/g)	A_{microp}^3 (m^2/g)	V_{poros}^4 (cm^3/g)	D_{poros} (Å)
MCM-41	963	309	654	0,757	32,5
Co(sal)(a)-MCM-41	394	96,3	298	0,257	28,4
Co(sal)(d)-MCM-41	629	186	443	0,457	31,0
Co(sab)(a)-MCM-41	775	213	562	0,579	30,0
Co(sab)(d)-MCM-41	767	203	564	0,555	29,7
Co(NPs)(a)-MCM-41	672	447	225	0,782	49,0
Co(NPs)(d)-MCM-41	760	310	450	0,651	36,1

¹ Área Superficial: Calculada pelo método BET

² Área de Mesoporos: Calculada pelo método *t-plot*

³ Área de Microporos: Calculada pelo método *t-plot*

⁴ Volume Total de Poros: Calculado pelo método BJH

A Figura V.16 apresenta a distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas pela adição do metal durante a síntese da MCM-41. Observa-se que as amostras preparadas pela adição de sal e sabão durante a síntese (Fig V.16a e b) mantiveram o comportamento monomodal de distribuição de poros com uma modificação dos valores de diâmetro muito suave. No entanto, a amostra Co(NPs)(a)-MCM-41 (Fig V.16c), que apresentou a maior diferença na isoterma de adsorção de N_2 em relação à MCM-41 sem cobalto, apresentou uma distribuição mais larga com predominância de poros com diâmetro de cerca de 60 Å , confirmando a hipótese da interferência do colóide de nanopartículas na formação das micelas. Neste caso, pode-se sugerir que as espécies orgânicas presentes no colóide podem ter funcionado como um segundo direcionador de estrutura, favorecendo a formação de poros maiores.

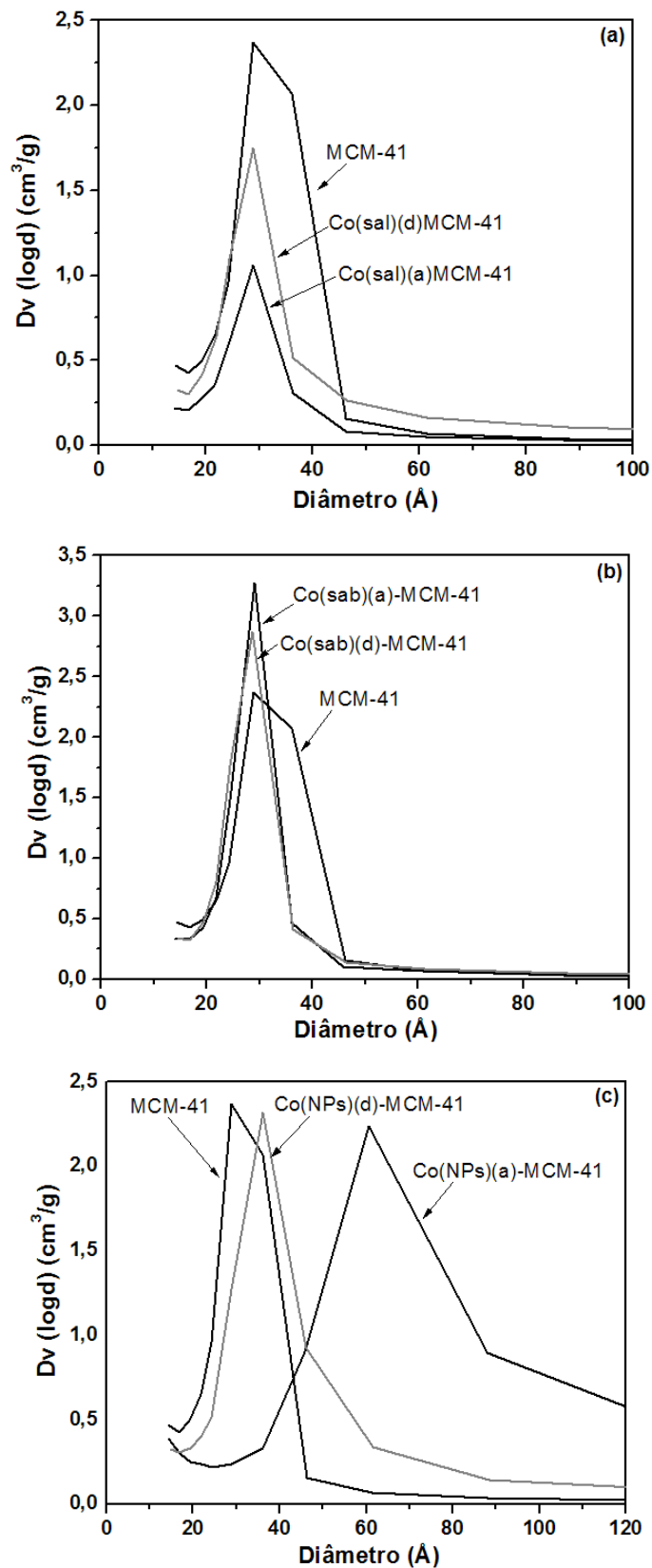


Figura V.16. Distribuição de tamanho de poros para as amostras preparadas por adição durante a síntese da MCM-41 (a) de sal de cobalto, (b) de sabão de cobalto e (c) de nanopartículas de cobalto.

V.3.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A análise de Redução a Temperatura Programada (RTP) foi realizada em todas as amostras contendo cobalto, para a observação dos perfis de redução e obtenção dos valores de porcentagem reduzida durante a análise. A Figura V.17 mostra os perfis obtidos para as amostras preparadas por impregnação úmida. Co_3O_4 apresenta dois picos, em 300 e 360 °C, correspondendo às etapas de redução $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ (RODRIGUES e BUENO, 2002; WANG et al., 2003). Apesar da redução do CoO mássico ocorrer entre 360-370 °C, as espécies de CoO que interagem mais fortemente com o suporte podem apresentar picos de redução entre 400 e 500 °C (RODRIGUES e BUENO, 2002). Os picos observados acima desta temperatura podem ser atribuídos à redução de espécies de cobalto fortemente ligadas ao suporte, como os silicatos (BACKMAN et al., 2000) e/ou hidrossilicatos (RODRIGUES e BUENO, 2002). Estas espécies são geralmente chamadas de $\text{Co}^{\delta+}$.

Pelo comportamento das curvas, pode-se observar que o processo de silanização não antecipou a temperatura de redução das espécies, mas causou um aumento da redução das espécies $\text{Co}^{\delta+}$, cujos picos aparecem acima de 500 °C. O fato das amostras silanizadas apresentarem maiores diâmetros de partículas de cobalto em relação às amostras não-silanizadas também pode ter contribuído para este fato, já que partículas maiores apresentam uma facilidade maior de redução (MARTÍNEZ e PRIETO, 2007a).

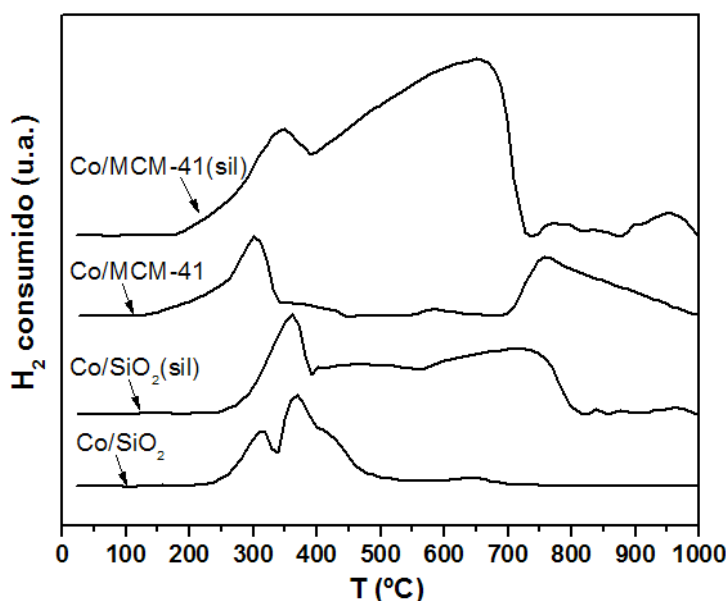


Figura V.17. Perfis de Redução das amostras preparadas por impregnação úmida.

Desta forma, foram calculadas as porcentagens totais de cobalto reduzido durante a análise considerando-se os teores de cobalto obtidos por espectrometria de absorção atômica. Além disso, obtendo-se as áreas relativas aos picos de redução do Co_3O_4 até 400 °C, das espécies de CoO ligadas fortemente ao suporte entre 400-500 °C ($\text{Co}^{\text{n+}}$), e das espécies de silicatos/hidrossilicatos entre 500-1000 °C ($\text{Co}^{\delta+}$), calculou-se a porcentagem relativa de cada espécie dentro da quantidade reduzida. A Tabela V.6 apresenta estes valores.

Primeiramente, pode-se observar que o processo de silanização aumentou de maneira considerável a porcentagem de redução total (até 1000 °C), em especial nas amostras de MCM-41. No entanto, as porcentagens das espécies de Co_3O_4 , $\text{Co}^{\text{n+}}$ e $\text{Co}^{\delta+}$ mostram que, apesar de aumentar a porcentagem total de redução, a silanização causou uma diminuição nos picos relativos à redução do Co_3O_4 e aumentou as áreas relativas à redução das espécies de $\text{Co}^{\text{n+}}$ na MCM-41 e $\text{Co}^{\delta+}$ na sílica. Ou seja, a silanização da superfície contribuiu apenas no aumento da redução de espécies que se ligariam mais fortemente ao suporte.

Tabela V.6. Porcentagem total de redução e contribuição de cada espécie de cobalto das amostras preparadas por impregnação durante a análise de RTP.

Amostra	Porcentagem de redução	% Co_3O_4	% $\text{Co}^{\text{n+}}$	% $\text{Co}^{\delta+}$
Co/MCM-41	21,8%	42,9	1,43	55,7
Co/MCM-41(sil)	100%	21,4	18,2	60,4
Co/SiO ₂	57,5%	62,2	26,3	11,5
Co/SiO ₂ (sil)	65,7%	25,8	16,9	57,3

A Figura V.18 apresenta os perfis de redução das amostras preparadas por impregnação incipiente das nanopartículas de cobalto. Por se tratar de nanopartículas no estado metálico (Co^0), não foram observados picos de redução para estas amostras. Este comportamento sugere que não houve oxidação significativa das nanopartículas de cobalto depois da impregnação no suporte. A oxidação pode ter ocorrido apenas em uma fina camada externa das partículas, sendo a redução imperceptível por estar abaixo dos limites de detecção do equipamento.

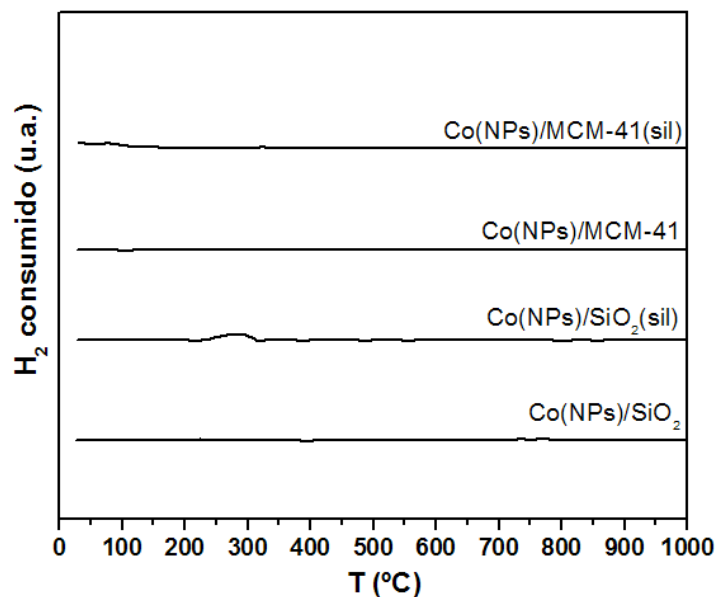


Figura V.18. Perfis de Redução das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co-NPs.

Os perfis de redução das amostras cuja incorporação de cobalto ocorreu durante a síntese da peneira molecular MCM-41 estão apresentados na Figura V.19. Como pode ser observado, todas as amostras apresentaram perfis de redução similares, independente da forma (sal, sabão ou NPs) em que se encontrava o cobalto durante sua adição na síntese da peneira molecular. Estas amostras apresentaram um único pico, intenso, entre 650 °C e 1000 °C, sugerindo a redução de espécies ligadas fortemente ao suporte, como o silicato de cobalto ($\text{Co}^{\delta+}$) formado durante a síntese.

A Tabela V.7 apresenta as porcentagens de redução de cobalto das amostras preparadas pela adição de cobalto durante a síntese da MCM-41. No entanto, deve-se lembrar que estes valores representam a redução apenas em temperaturas altas, já que não foram observados picos de redução até 600 °C. Como pode ser notado, todas as amostras apresentaram porcentagens de redução muito pequenas, em torno de 20%. Ou seja, a redução de espécies como o silicato ($\text{Co}^{\delta+}$) pode ter ocorrido acima de 650 °C, mas ainda restaram muitas espécies não-reduzíveis ligadas ao suporte.

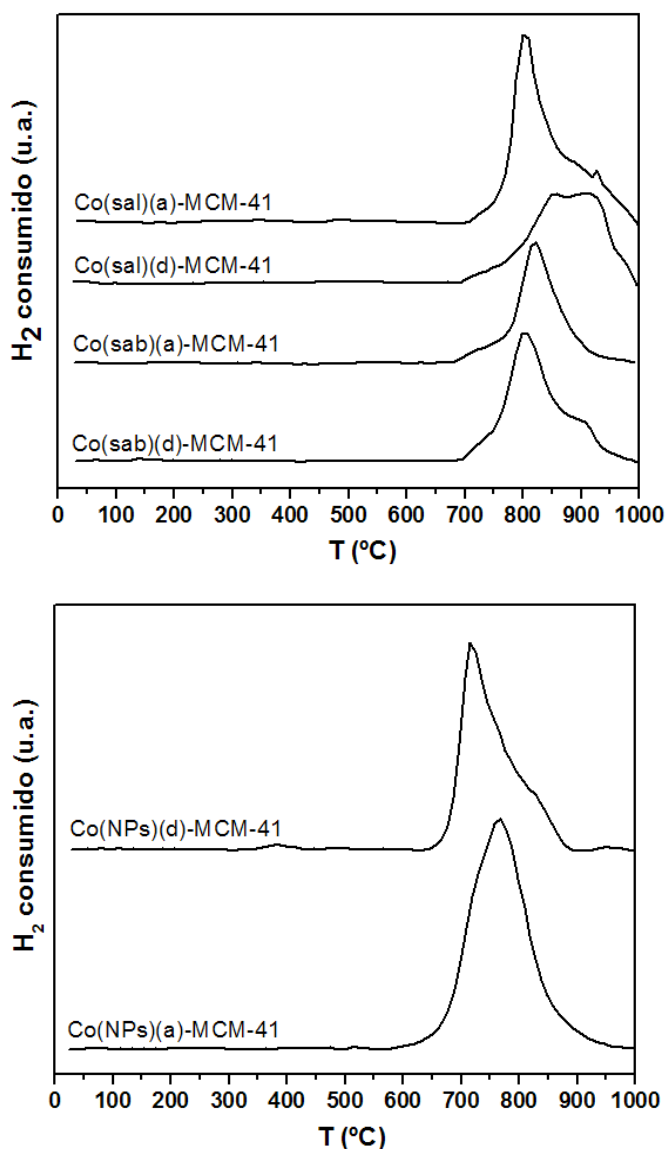


Figura V.19. Perfis de Redução das amostras preparadas por adição de sabão, sal e de nanopartículas de cobalto na síntese da MCM-41.

Tabela V.7. Porcentagem de redução das amostras preparadas por adição de cobalto na síntese da MCM-41.

Amostra	Porcentagem de redução
Co(sal)(a)-MCM-41	20,8%
Co(sal)(d)-MCM-41	24,8%
Co(sab)(a)-MCM-41	18,6%
Co(sab)(d)-MCM-41	22,8%
Co(NPs)(a)-MCM-41	22,3
Co(NPs)(d)-MCM-41	21,5

V.3.6. Dessorção a Temperatura Programada (DTP/H₂)

A análise de dessorção a temperatura programada (DTP/H₂) foi realizada para se obter informações sobre a interação entre o suporte e a fase metálica. Foi considerado que, para cada intervalo de temperatura de dessorção, existe uma espécie de sítio metálico ou espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto (H-Co). Estas espécies foram nomeadas E1, E2, E3 e E4, para os intervalos 25-400 °C, 400-600 °C, 600-800 °C e 800-1000 °C, respectivamente. Quanto mais baixa a temperatura de dessorção, menor a interação entre a espécie e o suporte. A Figura V.20 apresenta os perfis de dessorção para as amostras preparadas por impregnação úmida.

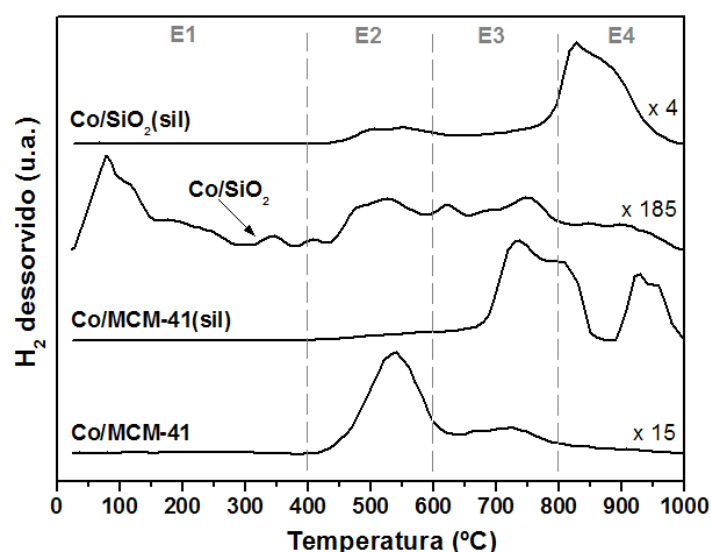


Figura V.20. Análise de DTP/H₂ para as amostras preparadas por impregnação úmida.

Como pode ser observado na Figura V.20 a amostra Co/SiO₂ foi a única que apresentou uma predominância de espécies do tipo E1. No entanto, a quantidade de hidrogênio desorvido para esta amostra foi muito pequena em relação às outras amostras, sendo necessário ampliar a curva em 185 vezes para a visualização perto das outras curvas. Pode-se notar, também, que as amostras silanizadas apresentaram uma predominância de espécies E3 e E4, sugerindo que o processo de silanização gerou espécies que apresentam forte interação com o suporte, em concordância com os resultados de RTP.

A área de cada pico correspondente às espécies de hidrogênio foi calculada ajustando-se uma gaussiana no *software* Origin 7.5. Considerou-se que a área total equivale a 100% e, com isso, foi possível obter-se a porcentagem de H₂ em cada sítio

metálico das amostras (Tabela V.8). Pode-se observar que a predominância de cada espécie depende fortemente do suporte utilizado e dos tratamentos de silanização, já que todas as amostras foram preparadas pelo mesmo método.

Tabela V.8. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por impregnação.

Amostra	Porcentagem das espécies			
	E1	E2	E3	E4
Co/MCM-41	3,90%	61,9%	27,3%	6,90%
Co/MCM-41(sil)	1,14%	5,36%	54,6%	38,9%
Co/SiO ₂	36,5%	22,1%	27,9%	13,5%
Co/SiO ₂ (sil)	1,00%	12,7%	17,8%	68,5%

A Figura V.21 apresenta os perfis de dessorção das amostras preparadas por impregnação incipiente de nanopartículas de cobalto.

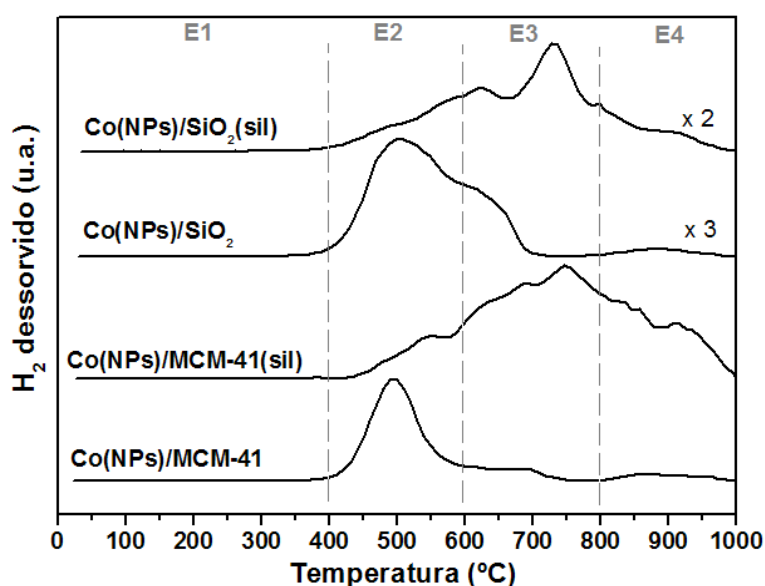


Figura V.21. Análise de DTP/H₂ para as amostras preparadas por impregnação incipiente de Co-NPs.

Pode-se observar na Figura V.21 que o comportamento é semelhante aos das amostras preparadas por impregnação úmida, com picos de dessorção maiores para espécies com maior interação com o suporte para as amostras silanizadas. Além disso,

as intensidades dos picos para as amostras preparadas sobre sílica se mostraram menores que as das amostras de MCM-41. No geral, a análise de DTP/H₂ mostrou a predominância de sítios metálicos E2 e E3, que se desorvem em temperaturas intermediárias, em todas estas amostras.

A Tabela V.9 apresenta as porcentagens das espécies de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por impregnação de Co-NPs. Pode-se observar com mais clareza que a espécie E2 predomina nas amostras não-silanizadas de MCM-41 e SiO₂ enquanto nas amostras silanizadas mais da metade das espécies desorvidas são do tipo E3.

Tabela V.9. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por impregnação de Co-NPs.

Amostra	Porcentagem das espécies			
	E1	E2	E3	E4
Co(NPs)/MCM-41	1,43%	79,6%	12,2%	6,77%
Co(NPs)/MCM-41(sil)	0,30%	15,5%	55,2%	29,0%
Co(NPs)/SiO ₂	0,77%	73,2%	21,7%	4,33%
Co(NPs)/SiO ₂ (sil)	0,80%	23,8%	58,9%	16,5%

A Figura V.22 apresenta as curvas de desorção de hidrogênio para as amostras preparadas pela adição de cobalto durante a síntese da MCM-41. Pode-se observar uma predominância das espécies E2 e E3 em todas as amostras.

A Tabela V.10 mostra as porcentagens de cada espécie de H-Co das amostras preparadas pela adição de cobalto na síntese. A maioria delas, independente do composto adicionado, apresentou uma maior quantidade de espécies E3, com exceção das amostras Co(sal)(d)-MCM-41 e Co(NPs)(a)-MCM-41 que mostraram uma quantidade mais significativa de espécies E2.

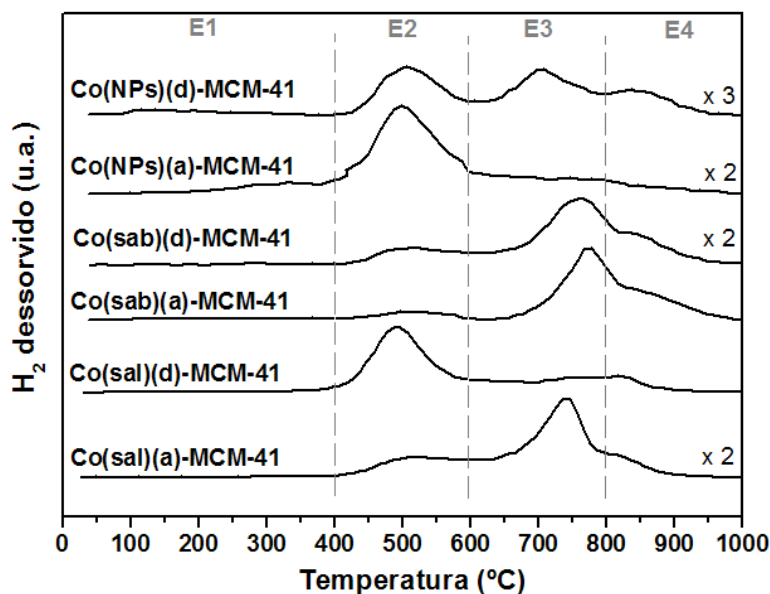


Figura V.22. Análise de DTP/H₂ para as amostras preparadas por adição de cobalto na síntese de MCM-41.

Tabela V.10. Porcentagem de cada espécie de hidrogênio adsorvido na superfície do cobalto para as amostras preparadas por adição de cobalto na síntese de MCM-41.

Amostra	Porcentagem das espécies			
	E1	E2	E3	E4
Co(sal)(a)-MCM-41	4,20%	23,0%	60,3%	12,5%
Co(sal)(d)-MCM-41	5,67%	62,8%	22,3%	9,23%
Co(sab)(a)-MCM-41	4,10%	10,5%	48,0%	37,4%
Co(sab)(d)-MCM-41	5,50%	19,3%	52,4%	22,8%
Co(NPs)(a)-MCM-41	11,1%	61,7%	20,1%	7,10%
Co(NPs)(d)-MCM-41	5,40%	37,7%	38,8%	18,1%

Por fim, foi construído um gráfico para comparar a quantidade de hidrogênio total desorvido durante a análise, calculada a partir da área da curva de desorção, entre todas as amostras estudadas (Figura V.23). Primeiro, pode notar que as amostras preparadas por impregnação úmida ou incipiente apresentam maiores quantidades de H₂ desorvido. Deve-se ressaltar, ainda, que as amostras silanizadas apresentaram maiores valores em relação às não-silanizadas, merecendo destaque as amostras Co/MCM-41(sil) e Co(NPs)/MCM-41(sil). Isto poderia indicar que as amostras de MCM-41 silanizadas apresentaram uma maior quantidade de sítios metálicos, independente da sua

natureza, o que pode estar relacionado aos altos valores de área superficial e diâmetro de poros da MCM-41 e presença de grupos silanos na superfície gerando novos sítios.

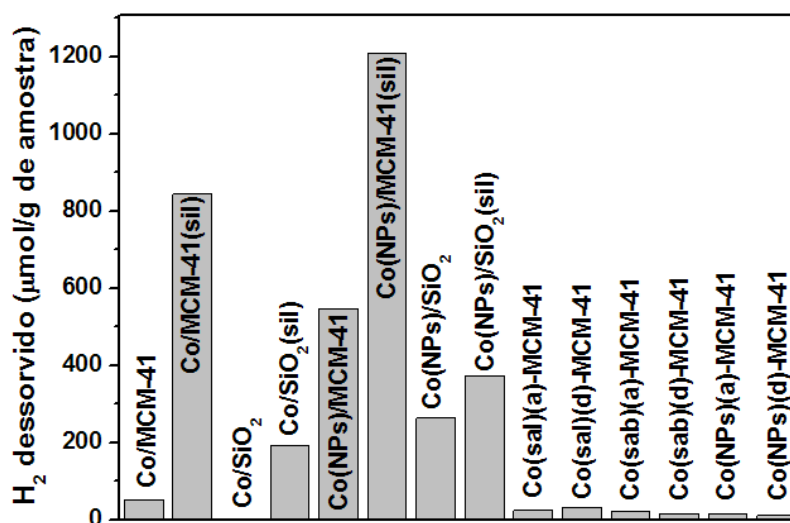


Figura V.23. Quantidade de hidrogênio desorvido durante a análise de DTP para todas as amostras estudadas.

V.3.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS)

A análise de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível foi realizada em todas as amostras contendo cobalto, entre 200 e 800 nm. De acordo com PRIETO et al. (2009), nesta faixa de comprimento de onda podem ser observadas as transições eletrônicas d-d dos íons cobalto. Na Figura V.24 estão apresentados os espectros obtidos para as amostras preparadas por impregnação úmida.

Como pode ser observado na Figura V.24, as amostras preparadas sobre MCM-41 apresentaram um pico em aproximadamente 250 nm, sugerindo a presença de partículas menores (SU et al., 2005; LIM et al., 2003). Próximo a 300 nm, o "ombro" observado principalmente na amostra Co/MCM-41(sil) corresponde aos íons nitrato remanescentes após a impregnação (GIRARDON et al., 2007). Nestas mesmas amostras, pode ser observado um pico de absorvância em 400 nm. Segundo LIM et al. (2003), a absorvância entre 300 e 400 nm corresponde à presença de Co³⁺ em ambiente tetraédrico distorcido ou espécies de cobalto na superfície externa do suporte. Este mesmo pico aparece para as amostras preparadas sobre SiO₂ deslocado para 430 nm mas correspondendo, da mesma forma, aos íons Co³⁺ do Co₃O₄ ordenados de maneira

octaédrica (KATSOULIDS et al., 2006, SZEGEDI et al., 2009). Este comportamento já era esperado, pois estas amostras foram preparadas por impregnação úmida com nitrato de cobalto seguida de calcinação, o que forma espécies de óxido metálico.

Entre 600 e 800 nm, pode ser observado um pico menos intenso, com máximo em cerca de 700 nm, para todas as amostras. Entre 550-700 nm, esta absorbância pode ser atribuída à presença de Co^{2+} coordenado de maneira tetraédrica no suporte (LOU et al., 2008). Um pouco acima de 700 nm, temos uma banda resultante da decomposição do nitrato de cobalto (GIRARDON et al., 2007), indicando a transferência de carga oxigênio-metal para o Co^{3+} característica da estrutura em espinélio do Co_3O_4 (PRIETO et al., 2009).

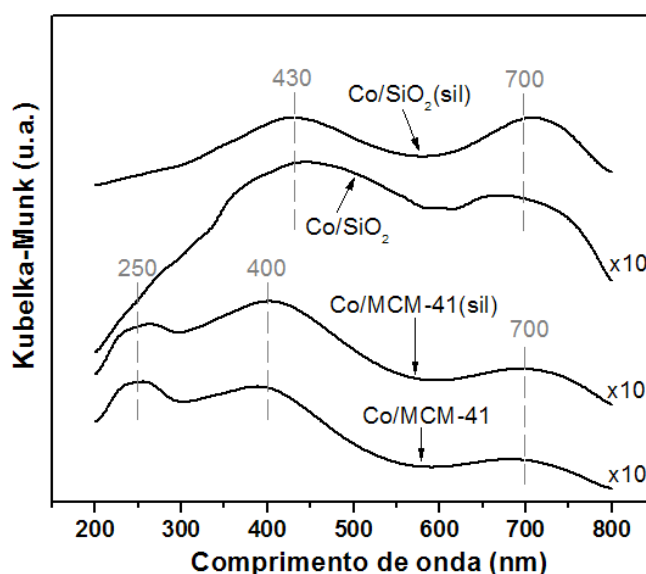


Figura V.24. Análise de DRS para as amostras preparadas por impregnação úmida.

A Figura V.25 mostra os espectros das amostras preparadas por impregnação incipiente de Co-NPs. Os primeiros picos entre 220-250 nm podem ser atribuídos à transferência de carga oxigênio-metal (LIM et al., 2003). Estes picos são comumente observados para nanopartículas de cobalto e estão relacionados ao tamanho destas, ou seja, quando deslocados para comprimentos de onda maiores indicam a presença de nanopartículas com maiores diâmetros (SU et al., 2005). Pode ser sugerido, portanto, que houve uma pequena aglomeração nas nanopartículas impregnadas em SiO_2 , deslocando este primeiro pico para a direita. As amostras preparadas sobre sílica apresentam, ainda, um pico entre 300-500 nm, mais intenso em cerca de 350 nm. De acordo com SILVA (1999), próximo a 340 nm temos uma banda correspondente à

presença de etanol ou outras moléculas orgânicas, sugerindo a existência de etanol remanescente da precipitação das nanopartículas. Uma banda menos intensa pode ser observada em torno de 630 nm, atribuída geralmente ao Co^{2+} coordenado tetraedricamente na estrutura da sílica (SZEGEDI et al., 2009, LIM et al., 2003, OKAMOTO et al., 1991), indicando que houve uma pequena oxidação das nanopartículas durante o preparo das amostras.

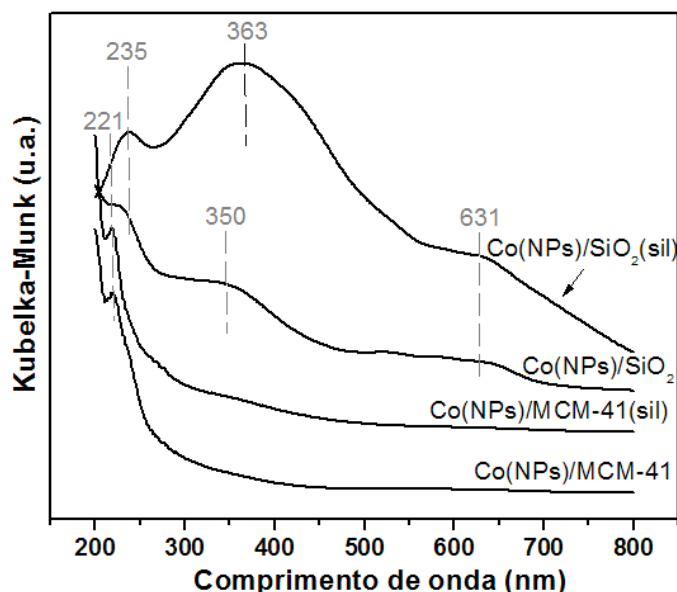


Figura V.25. Análise de DRS para as amostras preparadas por impregnação incipiente de nanopartículas de cobalto.

Finalmente, a Figura V.26 apresenta os espectros obtidos para as amostras preparadas por adição de cobalto na síntese da MCM-41 de diferentes formas. Todas elas apresentaram espectros muito semelhantes, com um tripleto entre 500-700 nm. Picos de absorvância nesta região são geralmente atribuídos ao Co^{2+} coordenado de maneira tetraédrica na estrutura silícica (KATSOU LIDS et al., 2006, PRIETO et al., 2009). Desta forma, os picos em 515 e em 645 nm indicam a presença de silicato de cobalto (Co_2SiO_4) (OKAMOTO et al., 1991), o que confirma os resultados obtidos por RTP anteriormente.

Apesar das análises de RTP e TPD indicarem claramente que há uma predominância de silicatos na maioria das amostras, a análise de DRS indicou a presença desta estrutura apenas nas amostras preparadas pela adição de cobalto na síntese da MCM-41. De acordo com PUSKAS et al. (2006), a redução do Co_3O_4 por

hidrogênio resulta em hidróxido de cobalto, que por sua vez, quando hidratado, reage com o ácido silícico formando silicatos. Ou seja, a presença de água é necessária para que esta reação ocorra. Por isso, se a amostra ou o gás redutor apresentarem alguma umidade, o silicato pode estar sendo formado durante a própria análise de RTP ou DTP. Para que este fato não ocorra durante a ativação do catalisador antes da reação é importante garantir a completa ausência de vapor d'água no sistema.

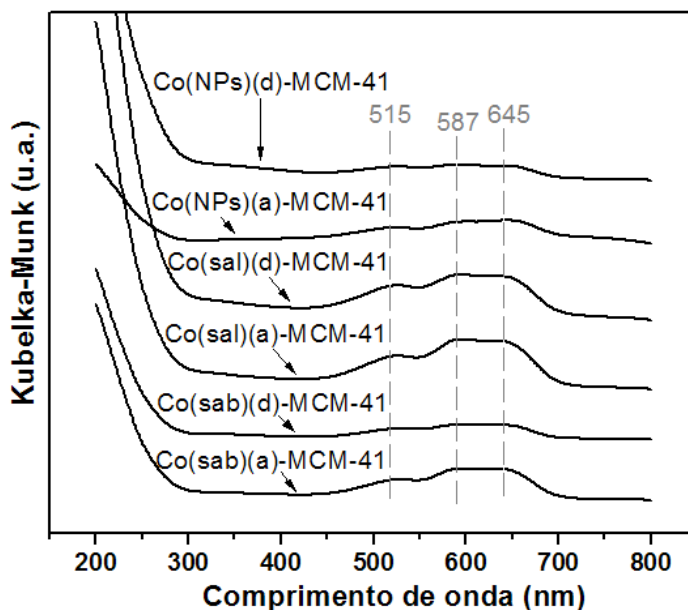


Figura V.26. Análise de DRS para as amostras preparadas por adição do metal durante a síntese da MCM-41.

No caso das amostras preparadas por adição de cobalto na síntese da MCM-41, a geração de silicato é esperada porque o hidróxido de cobalto é formado quando reagentes básicos (como a amônia utilizada na síntese) entram em contato com soluções aquosas de sais de cobalto. O ácido silício (que é a sílica em solução) também está presente na síntese, o que faz com que o meio reacional seja totalmente favorável à formação de Co_2SiO_4 (PUSKAS et al., 2006).

V.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada nas amostras Co/MCM-41, Co/MCM-41(sil) e Co(NPs)/MCM-41, para a observação dos efeitos da silanização e do método de preparo destas amostras nos formatos e tamanhos das partículas de cobalto no suporte.

A Figura V.27 apresenta as imagens com ampliações menores (8000 e 50000 vezes) da amostra Co/MCM-41. Com esta magnificação, as imagens foram semelhantes para as três amostras.

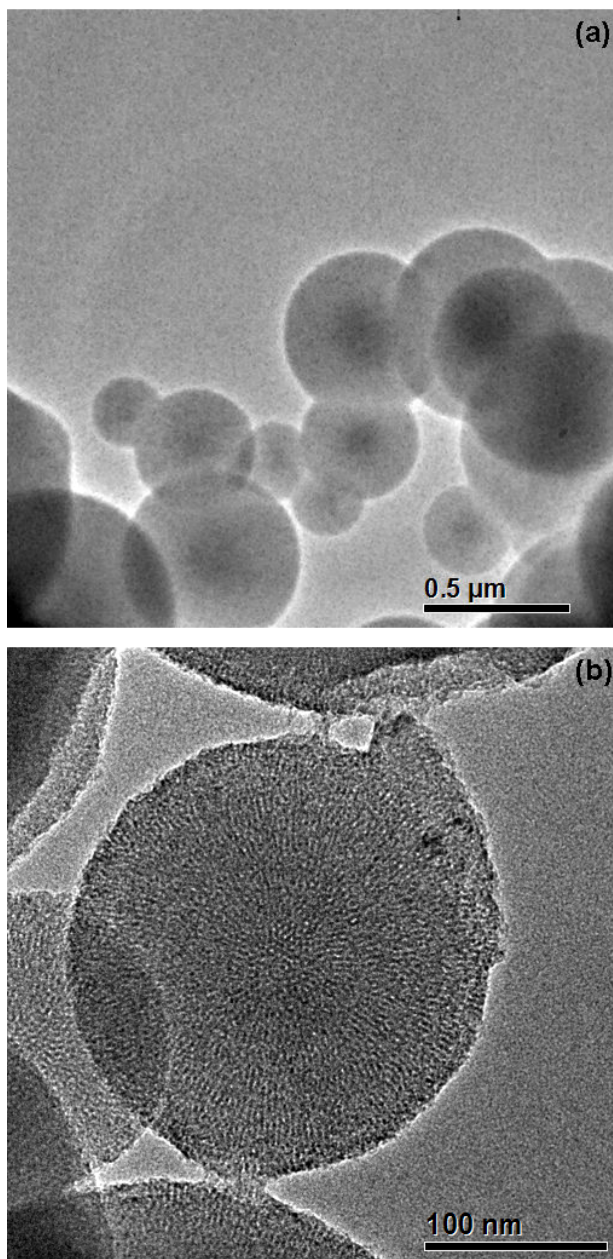


Figura V.27. Análise de MET de alta resolução da amostra Co/MCM-41: (a) com ampliação de 8000 x e (b) com ampliação de 50000 x.

Na Figura V.27(a) observa-se que as partículas de MCM-41 são esféricas, grandes e irregulares, a maioria com tamanho em torno de 0,5 μm. Ampliando-se em 50000 vezes (Fig. V27b) pode-se observar que os poros cilíndricos da MCM-41 são concêntricos e apresentam diâmetros em torno de 3,0 nm, concordando com os

resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 . Um efeito curioso observado é que o feixe do microscópio destrói rapidamente a amostra, não sendo possível observar estes poros depois de alguns segundos de exposição. Este efeito também foi observado por KATSOULIDIS et al. (2006), que afirmaram que amostras de MCM-41 são extremamente instáveis sob o feixe de elétrons, sendo difícil a obtenção de imagens com muitos detalhes.

A Figura V.28 apresenta a análise MET da amostra Co/MCM-41 com ampliações maiores. Pode-se notar que nas bordas as partículas de cobalto são irregulares (Fig. V28a), com tamanho reduzido (em torno de 2 nm). Ampliando-se ainda mais a imagem (Fig V.28b) pode-se observar algumas partículas esféricas no meio da amostra, ainda com diâmetros em torno de 2 nm. Foram encontradas distâncias interplanares de 0,0163 nm e 0,1732 nm, que equivalem, respectivamente, ao Co metálico e ao $CoSiO_3$.

A Figura V.29 apresenta a análise MET de alta resolução da amostra Co/MCM-41(sil). Pode-se observar que os formatos das partículas nas bordas são semelhantes aos da amostra não-silanizada, inclusive com tamanho em torno de 2 nm. As distâncias interplanares destas partículas foram de 0,1502 nm, o que está relacionado ao óxido de cobalto (CoO). No entanto, deve-se levar em consideração algumas ressalvas. O fato de as partículas de cobalto apresentarem tamanhos muito pequenos em relação às partículas da sílica dificultou a análise, sendo o contraste insuficiente para a visualização clara destas no meio das partículas de sílica. Por isso as imagens só se mostraram um pouco mais claras, com a possibilidade de visualização dos planos atômicos, nas bordas. Portanto, o fato desta partícula apenas ser de CoO não é um resultado significativo, já que muitas outras espécies de cobalto não visualizadas estão localizadas no centro das partículas da sílica. Além disso, as partículas de cobalto, por serem muito magnéticas, desviam o feixe do microscópio com frequência, o que também dificultou a obtenção de imagens mais detalhadas.

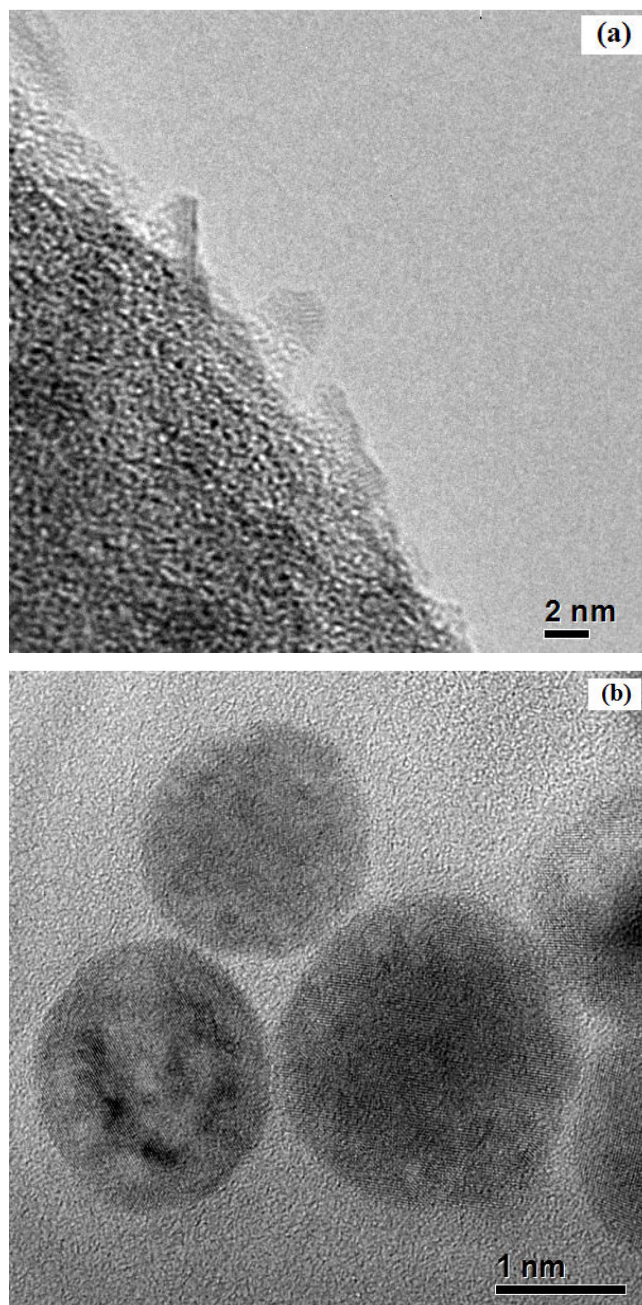


Figura V.28. Análise de MET de alta resolução da amostra Co/MCM-41: (a) com ampliação de 600000 x e (b) com ampliação de 1000000 x.

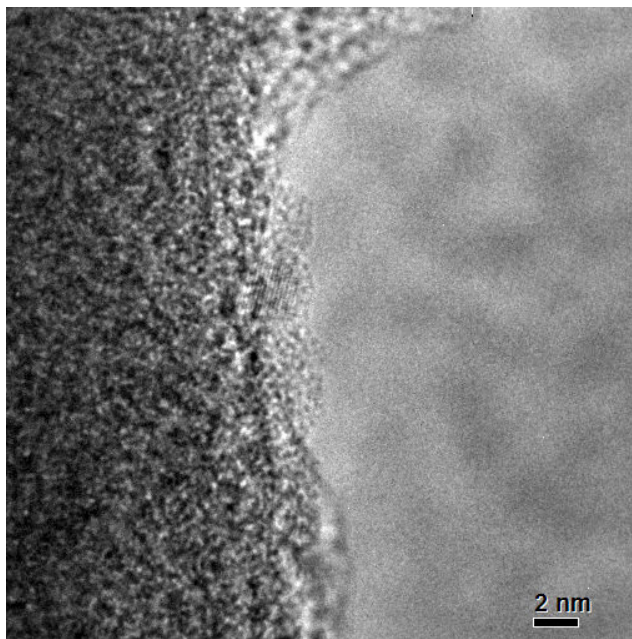


Figura V.29. Análise de MET da amostra Co/MCM-41(sil) com ampliação de 600000 x.

Por fim, a Figura V.30 mostra os resultados da análise de MET da amostra Co(NPs)/MCM-41. Foram observadas muitas aglomerações, e com o auxílio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio de transmissão concluiu-se que se tratava de espécies de cobalto cujos planos não foi possível visualizar devido aos problemas citados anteriormente. A Figura V.30(a) mostra uma aglomeração de cobalto em torno de uma partícula de sílica, enquanto a Figura V.30(b) apresenta uma grande aglomeração apenas de cobalto com tamanho aproximado de 100 nm. Por fim, a Figura V.30(c) mostra uma imagem com ampliação maior, com partículas de cobalto na borda de maneira semelhante às outras amostras. Estas aglomerações foram observadas ao "caminhar-se" com o feixe em todas as amostras, sendo possível afirmar que, independente do método de preparo e do suporte, as amostras apresentam uma mistura de partículas muito pequenas dentro dos poros (não-visualizadas) e nas bordas com grandes aglomerações de cobalto. Por isso, o diâmetro médio de partículas calculado pelos resultados de DRX pode representar uma distribuição muito larga, por se tratar de uma média de tamanhos muito variados.

Com estes resultados, pode-se afirmar que o diâmetro das partículas de cobalto suportadas em MCM-41 depende fortemente do diâmetro de poros da sílica mesoporosa, principalmente quando se trata de amostras preparadas por impregnação úmida, sem controle de tamanho. Ao se preparar nanopartículas de cobalto com

tamanho médio de 7 nm, observa-se que algumas delas, com diâmetros menores (2 nm) ficam dispersas no suporte, enquanto as maiores se aglomeram na superfície externa.

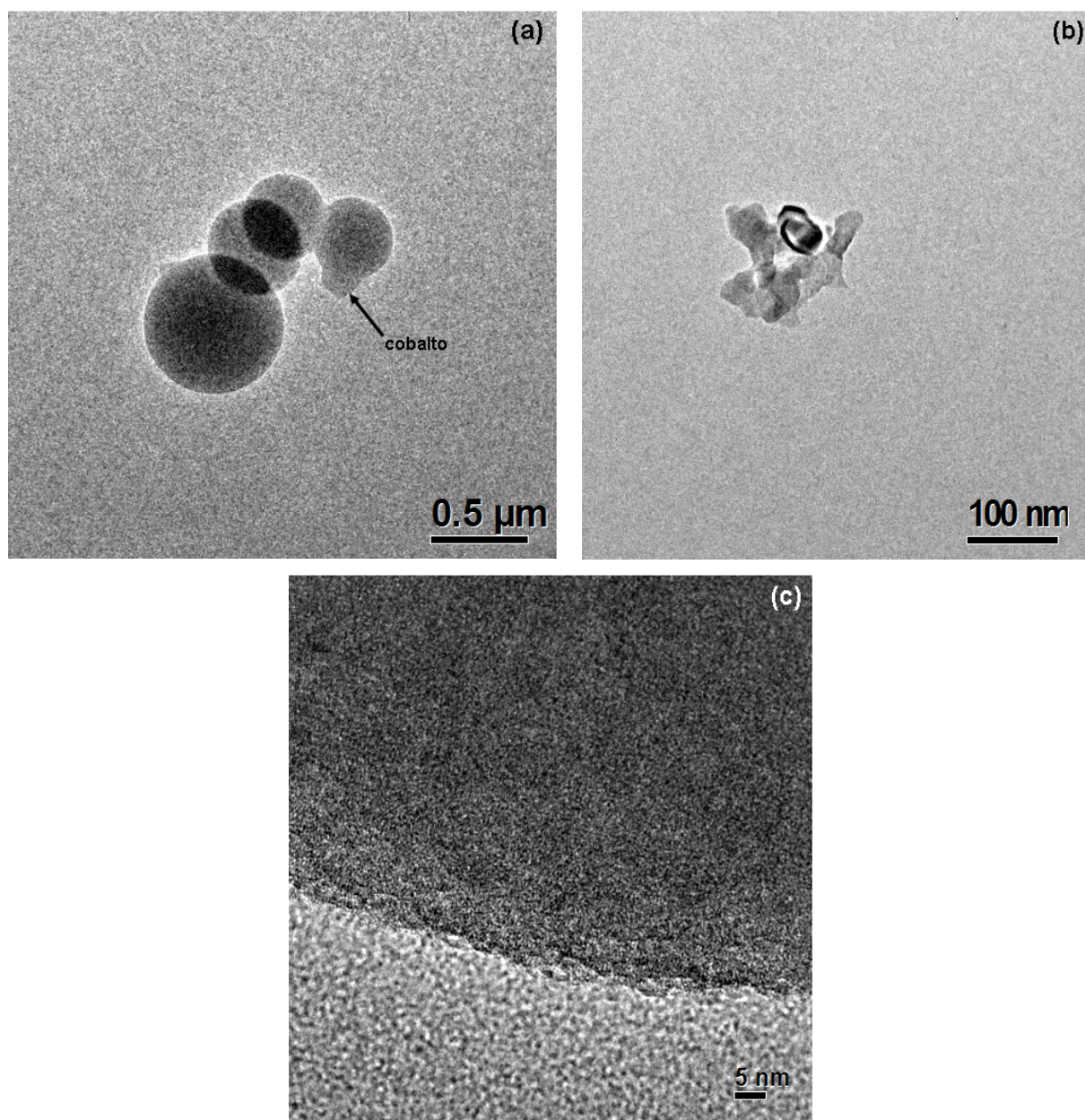


Figura V.30. Análise de MET da amostra Co(NPs)/MCM-41: (a) com ampliação de 6000 x, (b) com ampliação de 30000 x e (c) com ampliação de 200000 x.

V.3.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES)

A Figura V.31 mostra os resultados da absorção de raios X na região XANES, abaixo da borda de absorção do cobalto, para a amostra Co/MCM-41. Os espectros de XANES para os óxidos apresentam uma pequena pré-borda característica, surgindo da transição de absorção 1s-3d. A espécie CoO consiste em íons Co^{2+} coordenados de

maneira octaédrica ao oxigênio, enquanto o Co_3O_4 tem uma estrutura em espinélio com íons Co^{2+} tetraédricos e Co^{3+} octaédricos. Consequentemente, esta pré-borda é mais pronunciada para o Co_3O_4 (SAIB et al., 2006).

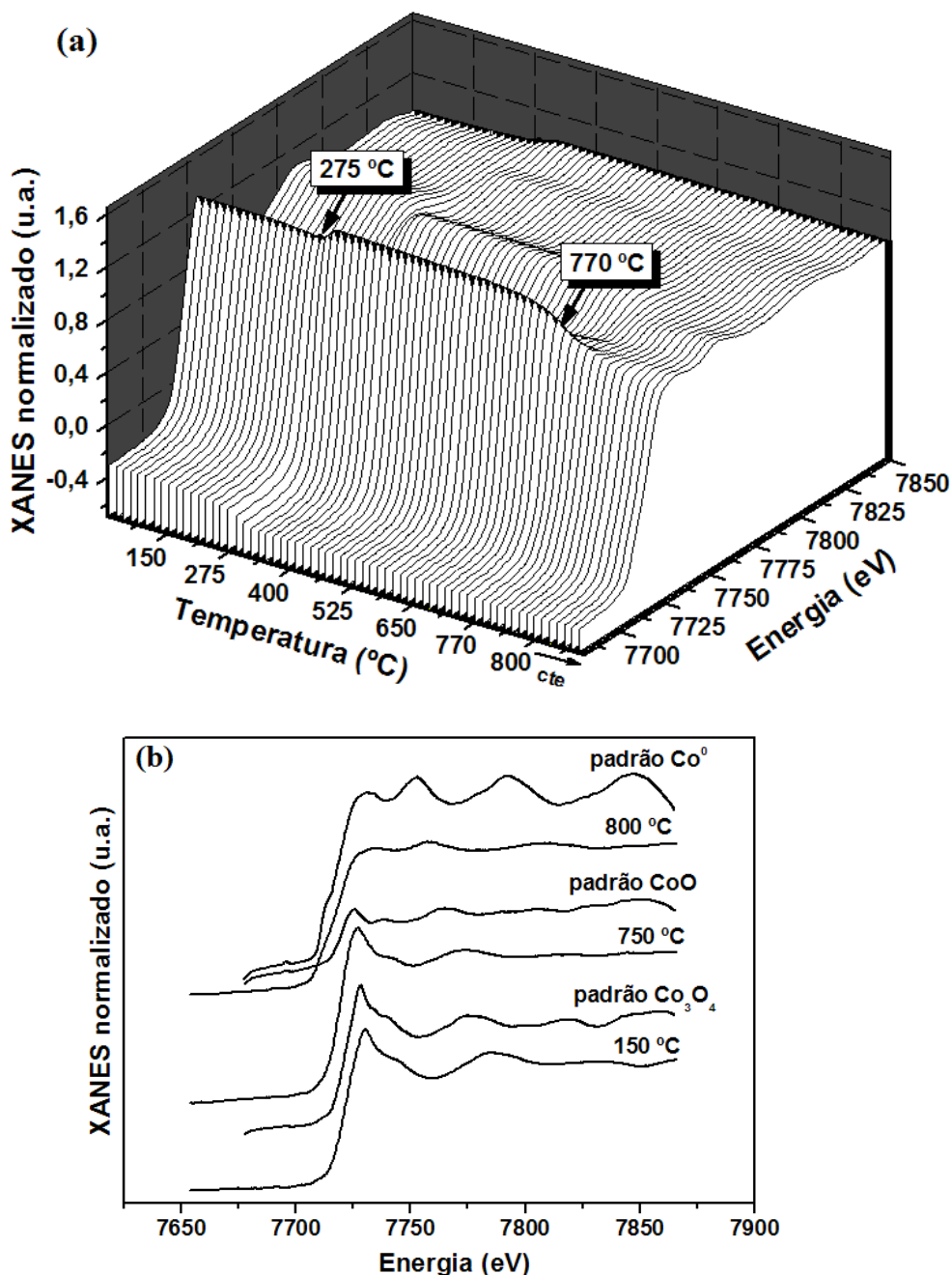


Figura V.31. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/MCM-41: (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

Como pode ser observado na Figura V.31(a), ocorreram duas mudanças nos espectros obtidos, a primeira em 275 °C e a segunda em 770 °C. A comparação com os

padrões de Co_3O_4 , CoO e Co metálico, apresentada na Figura V.31(b), mostra que, a $150\text{ }^\circ\text{C}$, o espectro da amostra indica a predominância de Co_3O_4 . Este resultado está de acordo com o que foi observado por DRS. Em $275\text{ }^\circ\text{C}$, os espectros começam a se modificar, mas apenas em $800\text{ }^\circ\text{C}$ estes tomam a forma do CoO . Ou seja, esta transição entre Co_3O_4 e CoO se dá de maneira muito lenta, corroborando com os resultados indicados por RTP convencional e DTP discutidos anteriormente. A forte interação entre o metal e o suporte não permitiu a redução da amostra ao cobalto metálico, nem mesmo em temperaturas muito altas. Como a amostra apresentou, antes do início da redução, um espectro característico de óxido em espinélio, este resultado indica que espécies de silicato devem ter sido formadas durante a análise de RTP/XANES, provavelmente devido à presença de água na amostra.

A Figura V.32 apresenta os resultados da absorção de raios X na região XANES durante a análise de redução a temperatura programada da amostra $\text{Co}/\text{MCM-41}(\text{sil})$. Como pode ser observado, as mudanças nos espectros ocorrem em $320\text{ }^\circ\text{C}$ e $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura V.32a). De acordo com a comparação com os padrões, visualizada na Figura V.32(b), a transição entre Co^{3+} e Co^{2+} também ocorre de maneira muito lenta. A silanização da superfície apenas antecipou esta mudança para uma temperatura um pouco mais baixa, concordando com os resultados obtidos por RTP convencional, que indicou apenas uma maior quantidade de metal reduzido, mas em temperaturas semelhantes às observadas para a amostra não-silanizada.

A Figura V.33 apresenta os resultados de RTP/XANES da amostra $\text{Co}(\text{NPs})/\text{MCM-41}$, obtida pela impregnação incipiente de nanopartículas preparadas pela decomposição de organometálico. Assim como na análise de RTP convencional, os espectros não apresentam modificações significativas durante o aumento de temperatura, sugerindo a ausência de picos de redução. Apenas em $600\text{ }^\circ\text{C}$ pode-se observar uma pequena variação, indicando, de acordo com a Figura V.33(b), o início da formação de CoO . Estes resultados confirmam, também, que apesar das nanopartículas serem obtidas na forma metálica, durante a impregnação ocorre a oxidação destas para a estrutura em espinélio, que é mais estável.

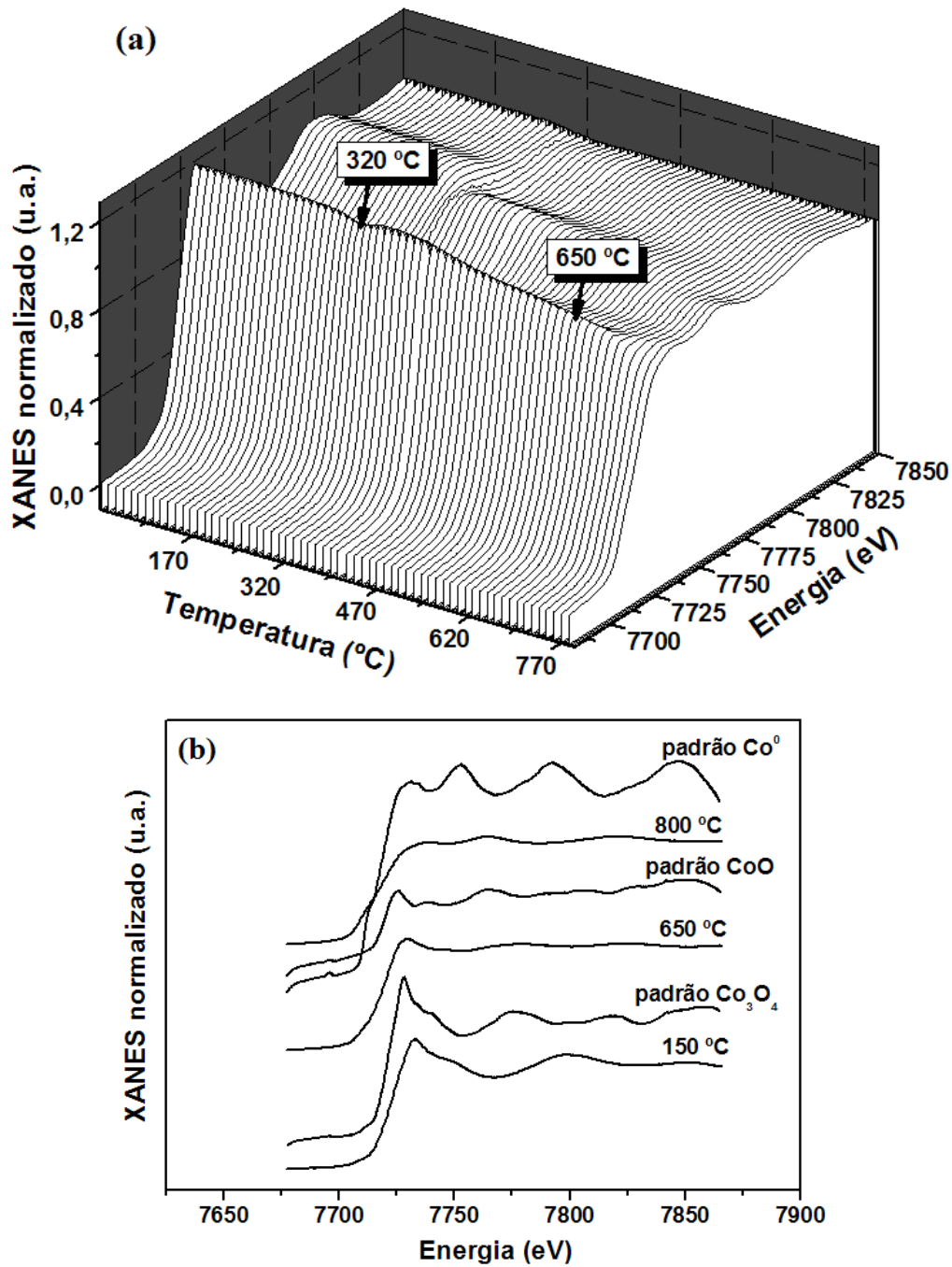


Figura V.32. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/MCM-41(sil): (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

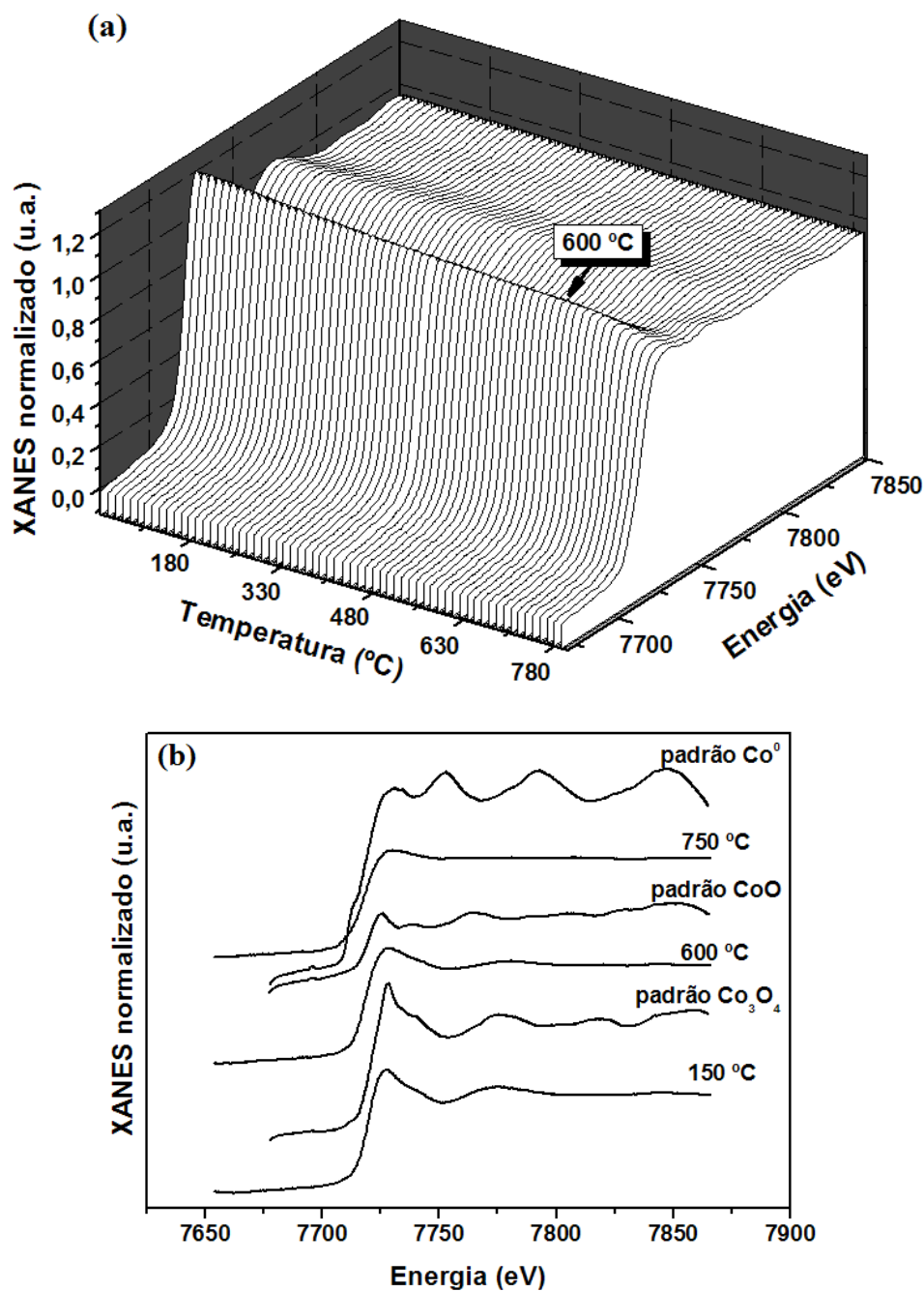


Figura V.33. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co(NPs)/MCM-41: (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

Os resultados de RTP/XANES obtidos para a amostra Co(NPs)/MCM-41(sil) estão apresentados na Figura V.34. Como pode ser observado (Fig. V.34a), a utilização do suporte silanizado proporcionou modificações nos espectros mais perceptíveis, em 400 °C e em 550 °C. A comparação com os padrões (Fig. V.34b) indica que neste intervalo de temperaturas ocorre a transformação entre $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, mas que só ocorre

totalmente em aproximadamente 700 °C. Ou seja, assim como para as amostras preparadas por impregnação úmida convencional, a silanização da superfície não modificou de maneira significativa o comportamento de redução das amostras preparadas sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41, independente da fonte de cobalto utilizada.

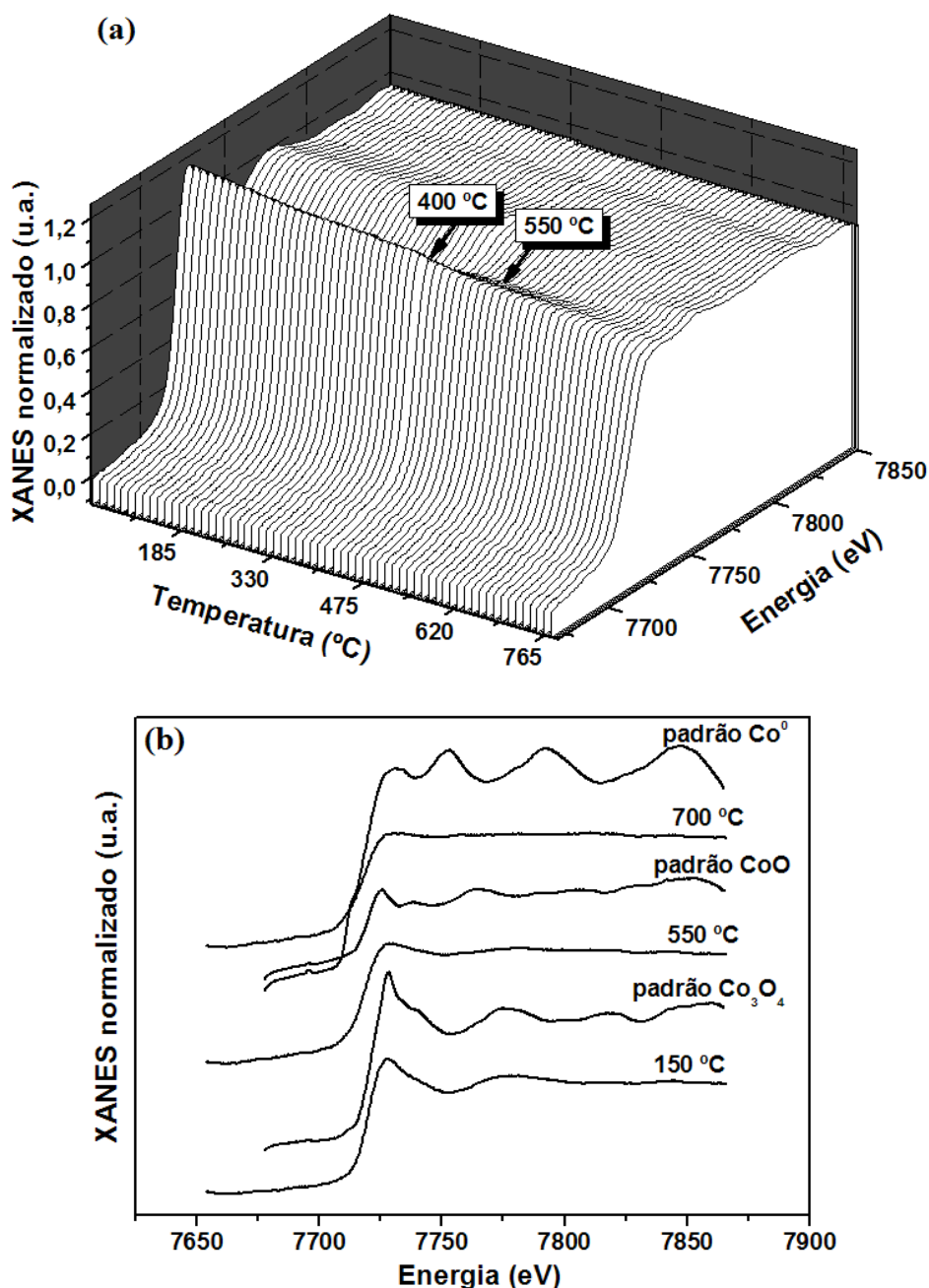


Figura V.34. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co(NPs)/MCM-41(sil): (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

Os resultados da análise de RTP/XANES obtidos para a amostra Co/SiO₂ estão apresentados na Figura V.35.

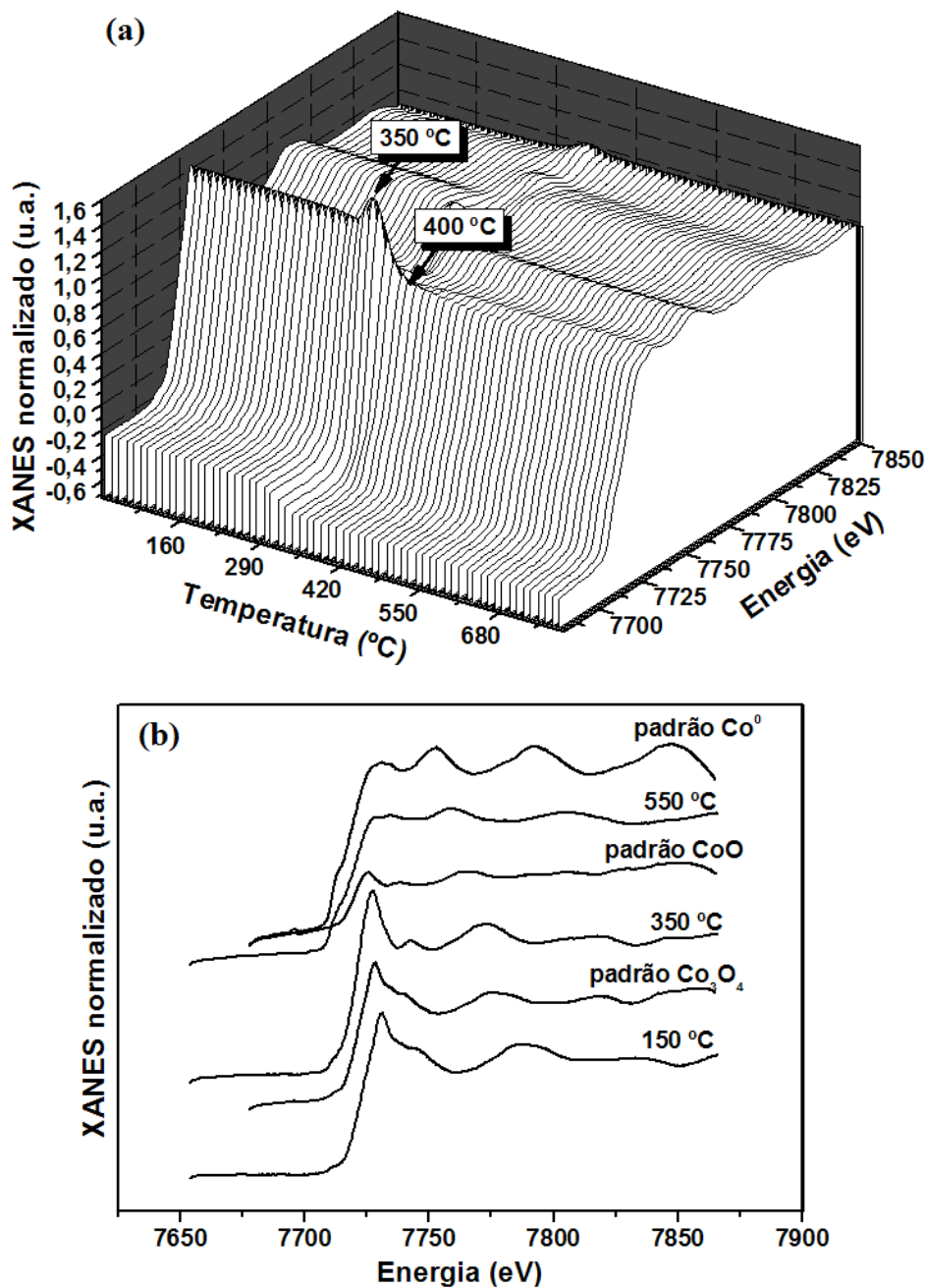


Figura V.35. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/SiO₂: (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

Como se pode observar, ocorrem modificações bem visíveis nos espectros entre 350 °C e 400 °C (Fig. V.35a). A comparação com os padrões (Fig V.35b) indica que, em 350 °C, já se inicia a transição entre Co₃O₄ → CoO. Em 550 °C, pode-se observar que o

espectro já apresenta o formato do cobalto metálico, mostrando que a interação metal-suporte nesta amostra é bem menor que para as amostras preparadas sobre MCM-41. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por RTP convencional e dessorção a temperatura programada, que indicou uma presença maior de espécies E1 (baixa interação), que se dessorvem em temperaturas menores.

A Figura V.36 apresenta os resultados de RTP/XANES da amostra Co/SiO₂(sil). Como se pode observar, durante a redução ocorrem modificações nos espectros entre 320 °C e 550 °C (Fig. V.36a) que, de acordo com a comparação com os padrões (Fig. V.36b), indica a transição entre Co₃O₄ → CoO. A partir de 550 °C, inicia-se o processo de redução ao cobalto metálico, como pode ser observado no espectro de 700 °C (Fig. V.36b). Assim como os resultados obtidos por RTP convencional, pode-se observar que a silanização da superfície não causou uma modificação significativa nas temperaturas relacionadas às etapas de redução do cobalto.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se afirmar que, assim como em outros trabalhos da literatura, existe a predominância de Co₃O₄ em todas as amostras, independente do método de preparação. Inclusive, apesar da utilização de agentes protetores, amostras preparadas a partir de nanopartículas sofreram oxidação e apresentaram esta mesma predominância. Porém, no caso das amostras preparadas sobre MCM-41, pode-se encontrar algumas espécies de Co²⁺ isoladas, o que ocorre principalmente quando o teor de cobalto na amostra é relativamente baixo (5 % m/m) (KHODAKOV et al., 2003). Estas espécies estariam localizadas na fase amorfa de silicatos ou hidrosilicatos de cobalto e, conseqüentemente, apresentam uma reducibilidade muito baixa em hidrogênio.

Este comportamento, segundo a literatura, está diretamente relacionado ao tamanho de partículas de cobalto (KHODAKOV et al., 2003), que por sua vez, é uma conseqüência do diâmetro de poros da sílica mesoporosa. De acordo com LI et al. (2006), o comportamento de redução, principalmente do segundo pico atribuído à decomposição do CoO, está relacionado ao diâmetro médio de partículas metálicas. Quanto maior o tamanho das partículas de Co₃O₄ da amostra, mais intenso este pico. De fato, as amostras preparadas sobre MCM-41 apresentaram diâmetros pequenos de partículas de cobalto (2 nm), como observado pela análise MET de alta resolução. De acordo com a análise de DRX, as amostras preparadas sobre sílica amorfa apresentaram diâmetros médios muito maiores (em torno de 16 nm), o que poderia explicar o melhor desempenho na redução destas amostras. A forte interação Co-suporte é uma

consequência do tamanho reduzido de partículas, levando a uma menor reducibilidade das amostras preparadas em sílicas mesoporosas hexagonais, comportamento este já observado por outros autores (LIRA et al., 2008).

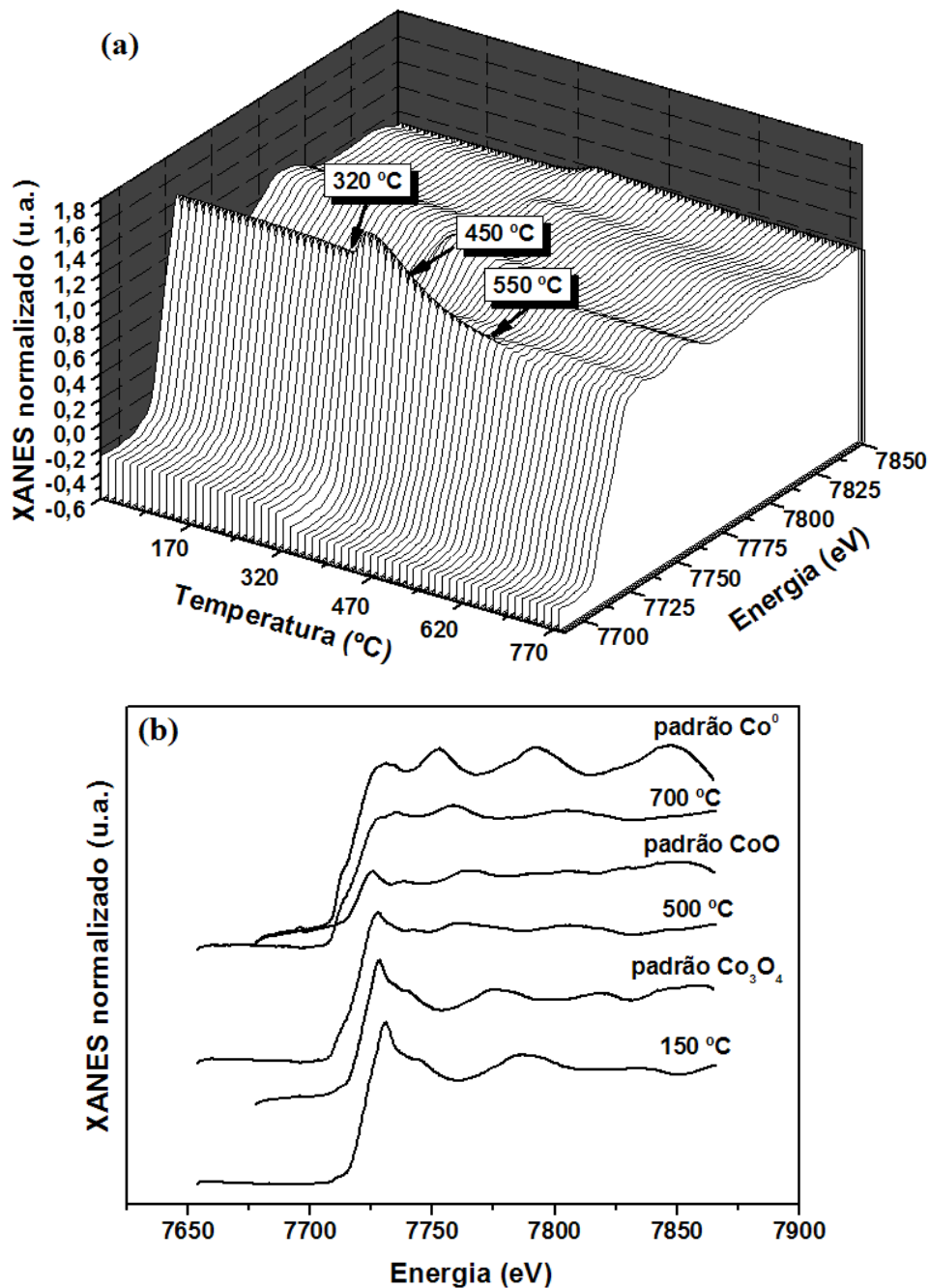


Figura V.36. Análise de espectroscopia de absorção de Raios X da amostra Co/SiO₂(sil): (a) Redução a temperatura programada e (b) Comparação dos espectros em diferentes temperaturas com os padrões.

Além disso, deve-se lembrar que, de acordo com as caracterizações realizadas nas amostras preparadas, a formação do silicato ocorre, principalmente, durante a análise de RTP, devido principalmente à presença de água nestas amostras (PUSKAS et al., 2006). Esta umidade pode dificultar ainda mais o processo de redução devido a resistências na difusão da água no interior dos poros pequenos da sílica mesoporosa (YIN et al., 2001). Cabe lembrar, também, que a estabilidade hidrotérmica limitada da MCM-41 pode causar um colapso parcial da estrutura de sílicas com pequenos poros durante o processo de redução, resultando bloqueios nos poros que também contribui para a menor reducibilidade de catalisadores do tipo Co/MCM-41 (MARTINEZ e PRIETO, 2009).

V.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA FRENTE À SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os testes reacionais foram conduzidos em uma unidade de catálise combinatorial disponível no CENPES. Esta unidade conta com 16 reatores, sendo que um reator foi utilizado para o teste em “branco” (α -alumina) e outro com uma amostra padrão de 0,4% (m/m) Ru - 23,6% (m/m) Co/Al₂O₃, com o objetivo de comparação do desempenho catalítico frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Na Tabela V.11 é apresentada a ordenação dos reatores e das amostras correspondentes ensaiadas, para facilitar a compreensão.

Como as amostras foram preparadas por métodos diferentes e, ainda, estas foram preparadas utilizando-se suportes com diferentes densidades (MCM-41 e SiO₂), optou-se pelo preenchimento total dos reatores, o que levou à uma variação na massa de cada amostra testada. Assim, para a obtenção dos valores de conversão e seletividade, os valores foram calculados normalizando a massa de cobalto para uma melhor comparação entre os resultados.

Os testes foram realizados em duas etapas: iniciou-se com uma temperatura mais branda (230 °C) e em seguida esta foi elevada para 240 °C. Este procedimento foi adotado devido aos resultados observados por RTP/XANES indicarem a necessidade de uma temperatura um pouco maior que a usual para a redução das amostras.

Tabela V.11. Números dos reatores e as amostras correspondentes.

Reator	Amostra
1	“Branco” (α -Al ₂ O ₃)
2	Co/MCM-41
3	Co/MCM-41(sil)
4	Co/SiO ₂
5	Co/SiO ₂ (sil)
6	Co(NPs)/MCM-41
7	Co(NPs)/SiO ₂
8	Co(NPs)/MCM-41(sil)
9	Co(NPs)/SiO ₂ (sil)
10	Co(sal)(a)-MCM-41
11	Co(sal)(d)-MCM-41
12	Co(sab)(a)-MCM-41
13	Co(sab)(d)-MCM-41
14	Co(NPs)(a)-MCM-41
15	Co(NPs)(d)-MCM-41
16	Ru-Co/Al ₂ O ₃ (padrão)

Os valores de conversão global de CO para cada amostra testada estão apresentados na Figura V.37. Como pode ser observado, as amostras preparadas por impregnação úmida convencional mostraram melhores valores de conversão global de CO, como era esperado, de acordo com os resultados obtidos pelas caracterizações. As amostras Co/MCM-41 (reator 2) e Co/SiO₂(sil) (reator 5) apresentaram os melhores resultados de conversão global, inclusive muito próximos aos do catalisador padrão. Como estas amostras haviam mostrado um comportamento de difícil redução nas análises de RTP, a hipótese de que a umidade na linha de hidrogênio durante as análises de RTP estaria formando as espécies de silicato de cobalto parece razoável, já que estas apresentaram desempenhos significativos frente à Síntese de Fischer-Tropsch.

Inicialmente, pode-se notar que a silanização da superfície contribuiu positivamente no desempenho das amostras de SiO₂, pois a amostra silanizada apresentou valores superiores de conversão global de CO quando comparada à não-silanizada. Neste caso, pode-se sugerir que o agente silanizante HMDS reagiu com os

grupos silanóis da sílica, diminuindo a interação metal-suporte do catalisador preparado. No entanto, observa-se um efeito contrário para as amostras de MCM-41. Como já observado por meio das análises de Adsorção/Dessorção de N_2 e Difractometria de Raios X, a silanização da MCM-41 causou uma desorganização na estrutura e perda na porosidade, o que fez com que a amostra silanizada apresentasse um desempenho pior que a amostra não-silanizada frente à SFT devido à diminuição na acessibilidade dos reagentes.

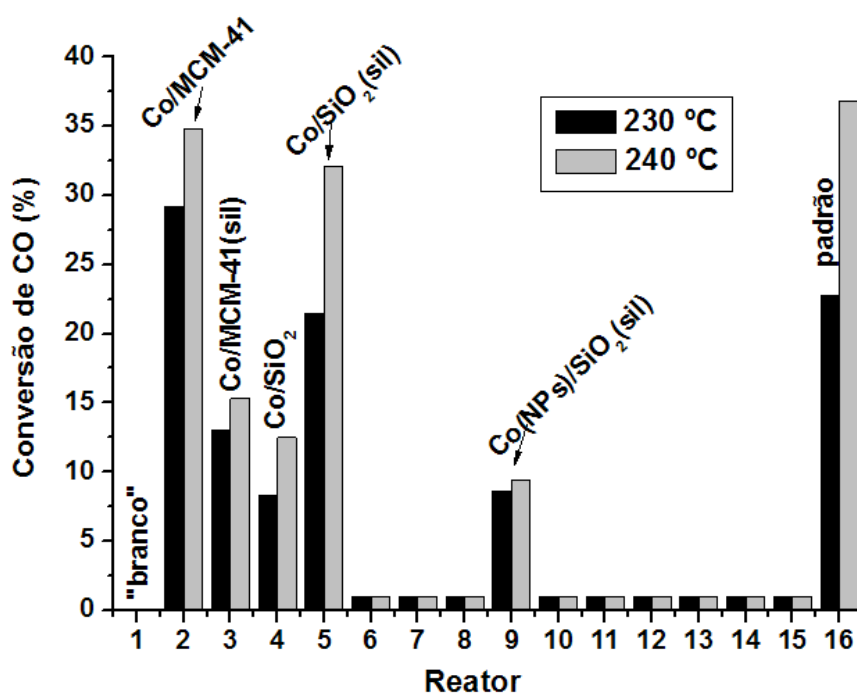


Figura V.37. Valores de conversão de CO por massa de cobalto para cada amostra testada.

Pode-se observar, também, que as amostras preparadas a partir de nanopartículas de cobalto apresentaram valores de conversão muito baixos, com exceção da amostra $Co(NPs)/SiO_2(sil)$. De acordo com a análise de MET de alta resolução, estas partículas, quando localizadas no interior dos poros da MCM-41, apresentam tamanhos reduzidos e o fato de apresentarem uma camada orgânica protetora (ácido oleico) pode ter dificultado ainda mais o processo de redução da camada oxidada e inclusive o acesso dos reagentes ao sítio ativo. Da mesma forma, amostras preparadas a partir da incorporação do precursor de cobalto durante a síntese da peneira molecular MCM-41 apresentaram valores de conversão de CO desprezíveis. De acordo com a literatura, a metodologia adotada resulta catalisadores com altas dispersões. Apesar disso, observou-

se que há a formação de compostos de difícil redução, como silicatos de cobalto, que são inativos para a reação.

A Figura V.38 apresenta os resultados para a seletividade a hidrocarbonetos de cada amostra estudada. Estes valores foram calculados apenas para a fase de testes a 230 °C, devido a um entupimento na tubulação do detector a 240 °C. A seletividade C_{5+} refere-se a hidrocarbonetos até C_{16} , pois para cadeias maiores este valor se mostrou próximo a zero.

Como se pode observar, as amostras preparadas pela adição de cobalto durante a síntese da MCM-41 apresentaram 100% de seletividade ao metano, que é um produto primário da SFT. Da mesma forma, as amostras preparadas por impregnação incipiente de nanopartículas Co(NPs)/MCM-41 (reator 6), Co(NPs)/SiO₂ (reator 7) e Co(NPs)/MCM-41(sil) (reator 8) não apresentaram seletividade a hidrocarbonetos maiores que o metano (C_{1+}). Estes resultados estão de acordo com os valores calculados de conversão, indicando a presença de silicatos inativos (já demonstrada pela análise de DRS) para a reação e a difícil acessibilidade aos sítios ativos das amostras preparadas a partir de nanopartículas.

Para a amostra padrão, observa-se que a distribuição de produtos é dominada pelos hidrocarbonetos C_{5+} . Fica claro, então, que a fração de pesados é maximizada para este catalisador padrão. Distribuição de produtos de reação semelhante à mostrada pelo catalisador padrão poder ser observada para a amostra Co/SiO₂ (reator 4). Apesar de esta amostra não ter apresentado o maior valor de conversão global de CO entre as amostras testadas, o reagente convertido foi, em sua maioria, transformado em hidrocarbonetos C_{5+} .

Apesar de não ser razoável comparar seletividades entre amostras com conversões diferentes, pode-se notar que, dentre as outras amostras que apresentaram seletividade a hidrocarbonetos C_{1+} , os comportamentos foram semelhantes. Além da amostra Co/SiO₂, duas amostras preparadas sobre suportes silanizados apresentaram uma contribuição maior da fração C_{5+} : Co/MCM-41(sil) (reator 3) e Co/SiO₂(sil) (reator 5). Observa-se, aqui, uma inversão de comportamento: a silanização teve um efeito positivo na seletividade a C_{5+} das amostras preparadas por impregnação, enquanto este efeito positivo foi observado em relação à conversão apenas para as amostras de SiO₂. Ou seja, algumas amostras com altos valores de conversão global apresentaram, ao mesmo tempo, menor seletividade a hidrocarbonetos mais pesados.

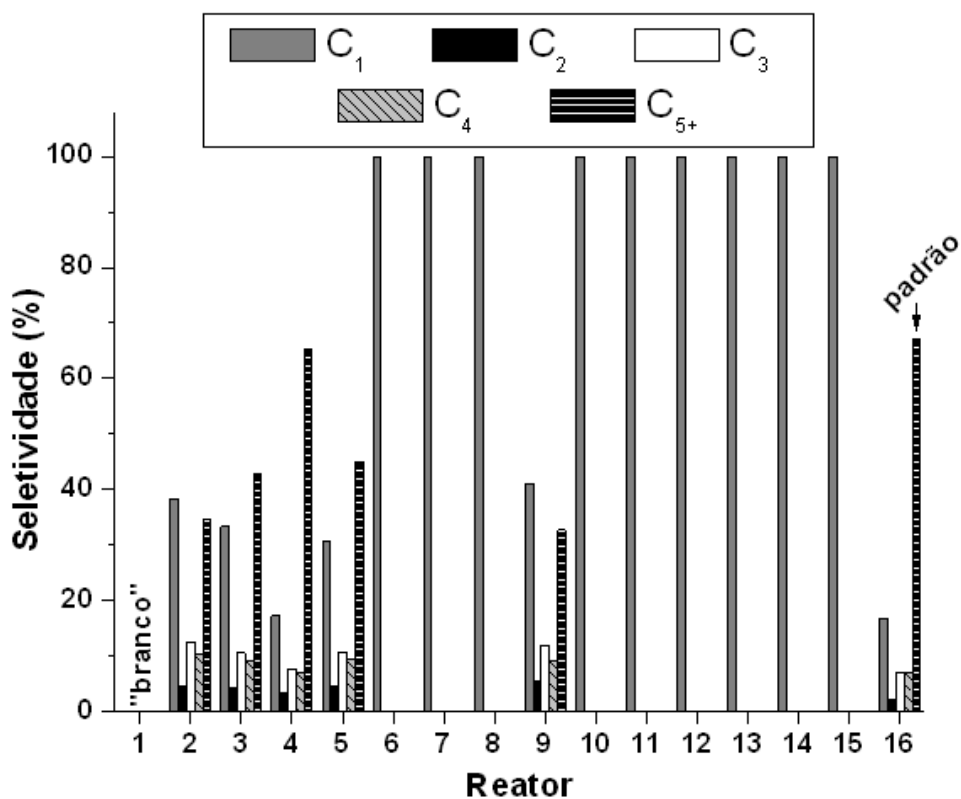


Figura V.38. Distribuição de produtos para a SFT para todas as amostras estudadas.

Para elucidar melhor os resultados, foram calculados os valores de probabilidade de crescimento da cadeia (α) das amostras que apresentaram seletividade a hidrocarbonetos com cadeias mais longas que o metano. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela V.12.

Tabela V.12. Probabilidade de crescimento da cadeia (α) das amostras testadas.

Amostra	α
Co/MCM-41	0,72
Co/MCM-41(sil)	0,75
Co/SiO ₂	0,83
Co/SiO ₂ (sil)	0,76
Co(NPs)/SiO ₂ (sil)	0,72
Padrão Ru-Co/alumina	0,84

Como pode se observar, a amostra Co/SiO₂ apresenta o valor de probabilidade de crescimento da cadeia mais próximo ao valor do catalisador padrão. As outras amostras apresentam valores próximos entre si, na faixa 0,72-0,76.

A Figura V.39 mostra a relação entre as espécies Coⁿ⁺, definidas como óxidos ligados mais fortemente ao suporte e cuja porcentagem em cada amostra foi calculada com auxílio do gráfico da análise de RTP, e os valores obtidos de conversão global de CO a 230°C e fator de crescimento da cadeia. Os valores apresentados são os obtidos apenas para as amostras preparadas por impregnação (reatores 2 a 5), por terem permitido o cálculo desta espécie a partir do perfil de redução.

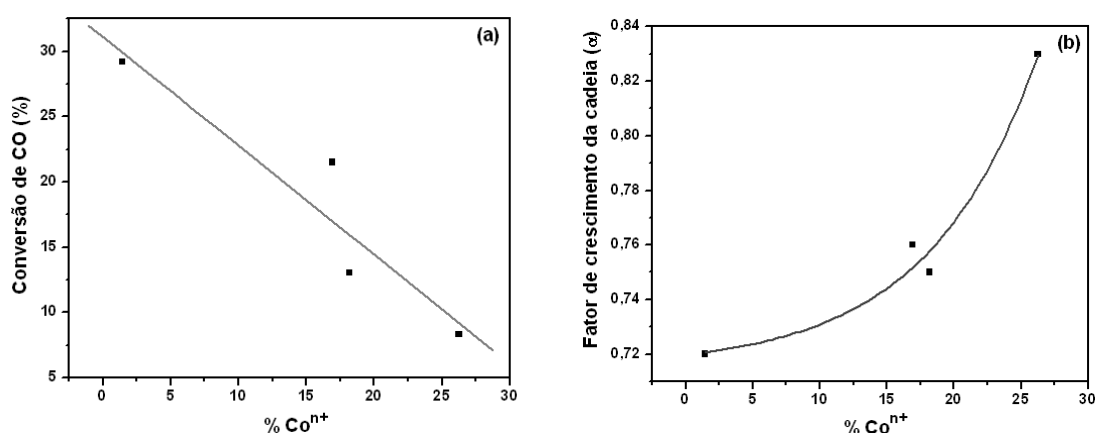


Figura V.39. Relação entre a porcentagem de espécies Coⁿ⁺ obtida por RTP e (a) a conversão de CO a 230 °C e (b) o fator de crescimento da cadeia.

Como se pode observar, o valor da conversão de CO diminui de forma linear com o aumento das espécies óxidas com ligação forte com o suporte (Coⁿ⁺). Por outro lado, o fator de crescimento da cadeia aumenta exponencialmente quando se observa maiores quantidades destas espécies. Desta forma, a quantidade desta espécie explicaria o comportamento contrário de algumas amostras quando se compara os valores de conversão e seletividade. A amostra Co/MCM-41, que apresentou o maior valor de conversão, por exemplo, apresentou o menor valor de α, ou seja, esta amostra possui menores quantidades de espécies óxidas com ligação mais forte com o suporte, reduzíveis entre 400-500 °C.

Os resultados obtidos sugerem que o bom desempenho de um catalisador para a Síntese de Fischer-Tropsch depende de vários fatores interligados. Primeiramente, devido a variações na metodologia de preparo, tratamento e utilização de suportes

diferentes, não foi possível se observar, aqui, uma relação entre o diâmetro de partículas metálicas das amostras e o desempenho na reação. Para isso, seria necessário utilizar suportes inertes que permitissem esta visualização. Este resultado sugere, então, que a escolha do suporte é o fator mais importante na preparação e otimização de catalisadores para a SFT.

Outro fator importante a ser ressaltado é que o suporte escolhido deve permitir que as espécies óxidas sejam reduzidas na presença de hidrogênio mas, ao mesmo tempo, que exista uma certa interação que garanta a manutenção da distribuição de tamanho de partículas metálicas na superfície do suporte. A conversão global de CO parece estar relacionada à acessibilidade dos reagentes, enquanto a seletividade se relaciona à capacidade de reinserção de olefinas, o que está diretamente ligada à interação metal-suporte. Assim, um catalisador otimizado seria aquele que consegue agregar estas duas características. A utilização da peneira molecular mesoporosa MCM-41 parece promissora, mas, devido à sua baixa estabilidade térmica, seria interessante usar um suporte mais estável e com abertura de poros maior, como a SBA-15.

Finalmente, deve-se considerar que, durante as análises de Redução a Temperatura Programada (RTP), a umidade na linha pode interferir de maneira crucial nos resultados obtidos e este fator é raramente levado em consideração nas análises e avaliação catalítica. Isto pode fazer com que amostras que não seriam consideradas promissoras, do ponto de vista da caracterização, apresentem bons resultados frente à SFT.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

No presente trabalho avaliou-se a o desempenho de catalisadores de cobalto suportado em sílicas mesoporosas MCM-41 e não-porosas *Aerosil* na Síntese de Fischer-Tropsch. Foram preparadas amostras a partir de nanopartículas de cobalto, por incorporação do precursor *in situ* e por impregnação convencional nos suportes silanizados e não silanizados. Com isso, pôde-se observar a influência do método de preparação e da porosidade do suporte.

A síntese de nanopartículas de cobalto foi realizada com sucesso. Foram testados os métodos de síntese de decomposição de organometálico, método poliól e redução por borohidreto. O método de decomposição de organometálico, utilizando ácido oleico como passivante, apresenta um melhor controle e resulta em partículas esféricas e com distribuição de tamanho mais estreita. A variação da razão precursor/ácido oleico, para este método, é uma opção eficaz para a variação do tamanho das nanopartículas formadas.

De acordo com as caracterizações das amostras preparadas, o cálculo do diâmetro médio de cristalitos de Co_3O_4 por meio da Difractometria de Raios X só é possível para as amostras preparadas por impregnação úmida. A silanização causa uma diminuição na organização da estrutura da MCM-41, assim como a incorporação de cobalto durante a síntese da peneira molecular. Da mesma forma, segundo a análise de Adsorção/Dessorção de N_2 , estes procedimentos causam uma diminuição na porosidade da amostra.

A análise de Redução a Temperatura Programada indicou que o procedimento de silanização do suporte não antecipa a temperatura de redução das amostras, mas aumenta a quantidade total reduzida. Amostras preparadas pela impregnação de nanopartículas e pela adição de metal na síntese da MCM-41, independente do precursor, não apresentam ou apresentam picos de redução apenas em temperaturas maiores que 700 °C.

De acordo com a análise de Dessorção a Temperatura Programada, somente a amostra preparada por impregnação úmida sobre sílica apresenta predominância de espécies ligadas menos fortemente ao suporte. Ao mesmo tempo, a análise de DRS indica uma predominância de óxidos nas amostras preparadas por impregnação e de silicatos de cobalto nas amostras preparadas pela adição do metal na síntese. Desta forma, a formação de silicatos pode ter ocorrido durante as análises de RTP e DTP, devido à presença de umidade na linha de gases ou nas próprias amostras.

Segundo a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução, as partículas de MCM-41 são esféricas, grandes e irregulares, e seus poros são cilíndricos e concêntricos com diâmetros em torno de 3,0 nm. Assim, o tamanho reduzido dos poros do suporte levou à formação de partículas pequenas, com aproximadamente 2 nm.

A análise de Espectroscopia de Absorção de Raios X (RTP/XANES) mostra uma predominância de Co_3O_4 a temperatura ambiente em todas as amostras preparadas por impregnação, reforçando a hipótese de que as espécies de silicato são formadas durante a análise. Os picos de redução são largos e aparecem em altas temperaturas, o que é consequência do tamanho reduzido das partículas metálicas das amostras.

Na avaliação dos catalisadores frente à Síntese de Fischer-Tropsch, foi observado que as amostras preparadas por impregnação úmida apresentam maiores valores de conversão global de CO. As amostras Co/MCM-41 e Co/SiO₂(sil) apresentam os melhores resultados, indicando que o fato da silanização ter prejudicado a porosidade da MCM-41 pode ter afetado seu desempenho em relação à amostra não-silanizada. Enquanto isso, para as amostras de SiO₂ o agente silanizante HMDS reagiu com os grupos silanóis, diminuindo a interação metal-suporte e melhorando seu desempenho em relação à amostra não-silanizada.

A distribuição de produtos dos catalisadores indica que a amostra Co/SiO₂ possui comportamento muito semelhante ao do catalisador padrão, otimizado para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. O fator de crescimento da cadeia (α) das

amostras preparadas por impregnação apresenta valores entre 0,72-0,83. Os resultados podem ser relacionados à porcentagem de espécies $\text{Co}^{\text{n}+}$, composta por óxidos com interação maior com o suporte, reduzíveis entre 400-500 °C. A conversão de CO diminui de maneira linear com o aumento destas espécies, enquanto o valor de α aumenta exponencialmente com a porcentagem de espécies $\text{Co}^{\text{n}+}$.

Os resultados obtidos nesta tese indicam que a utilização de amostras preparadas por impregnação úmida em sílicas são as mais promissoras para a utilização como catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41 utilizando um direcionador de estrutura com cadeia mais longa, ou utilizar um suporte com abertura de poros maior como, por exemplo, SBA-15. A SBA-15 seria interessante, também, pela sua maior estabilidade hidrotérmica em relação à MCM-41;
- Testar a preparação de catalisadores à base de nanopartículas de cobalto usando um teor metálico mais alto, para evitar a presença de muitas espécies Co^{2+} isoladas, que formam os silicatos;
- Preparar nanopartículas de cobalto utilizando outros agentes protetores para observar o efeito da molécula de passivante na acessibilidade dos reagentes aos sítios metálicos;
- Testar outros solventes para a etapa de precipitação das nanopartículas devido a possíveis mudanças na estrutura superficial do catalisador;
- Preparar amostras por impregnação úmida calcinando-as em temperaturas mais baixas diminuindo, assim, a forte interação metal-suporte.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS

ABREVAYA, H., 1991, "Development of a Stable Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Catalyst". *Technical Progress*, Report nº 9. 01/10/91-31/12/91.

ALMEIDA, E. L. F., DUNHAM, F. B., BOMTEMPO, J. V., BICALHO, R. G., 2002, *O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos*. Publicação da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ - Brasil, disponível no site: www.gee.ie.ufrj.br/publicacoes/pdf/2002_renasc_tec_madura.pdf.

ALVES, O. L., 2001, *Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS*. Apresentação no 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, CYTED, São Carlos – SP – Brasil.

AIKEN III, J. D., FINKE, R. G., 1999, "A review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, pp. 1-44.

BACKMAN, L. B., RAUTIAINEN, A., LINDBLAD, M., KRAUSE, A. O. I., 2000, "Effect of Support and Calcination on the Properties of Cobalt Catalysts Prepared by Gas Phase Deposition". *Applied Catalysis A: General*, vol. 191, pp. 55-68.

- BANDEIRA, F. P. M., 2003, *Considerações quanto à expansão da capacidade de refino de petróleo no Brasil, tendo em vista a ampliação das reservas nacionais de gás natural e a possibilidade de ocorrência de mudança tecnológica na área de refino*. Consultoria Legislativa da Câmara do Estado, Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos.
- BARTHOLOMEW, C. H., 1991, "New Trends in CO Activation". *Stud. In Surf. Sci. and Catalysis*, vol. 64, pp.158.
- BARTHOLOMEW, C. H., 2003, *History of Cobalt Catalyst Design for FTS*. National Spring Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, New Orleans – EUA.
- BASTON, E. P., 2007, *Catalisadores a Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre γ -Alumina ou Al-MCM-41 – Avaliação na Hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno*. Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- BECHARA, R., BALLOY, D., VANHOVE, D., 2001, "Catalytic Properties of Co/Al₂O₃ System for Hydrocarbon Synthesis". *Applied Catalysis A: General*, vol. 207, pp. 343-353.
- BECK, J. S., VARTULLI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, D. D., CHU, C. T-W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., McCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCHLENKER, J. L., 1992, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates". *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10834-10843.
- BESSELL, S., 1995, "Investigation of Bifunctional Zeolite Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 126, pp. 235-244.
- BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., OOSTERBEEK, H., HOLEWIJN, J. E., XU, X., KAPTEIJN, F., DILLEN, A. J., JONG, K. P., 2006, "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with

- Carbon Nanofiber Supported Catalysts". *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 12, p. 3956.
- BHOWARE, S. S., SINGH, A. P., 2007, "Characterization and Catalytic Activity of Cobalt Containing MCM-41 Prepared by Direct Hydrothermal, Grafting and Immobilization Methods". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 266, pp. 118-130.
- BORGES, D. L. G., CURTIS, A. J., WELZ, B., HEITMANN, U., 2005, "Fundamentos de Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua". *Revista Analytica*, nº 18, pp. 58- 67.
- BRANCO, D. A. C., 2008, *Análise Técnica e Econômica da Aplicação da Tecnologia GTL de Pequena Escala para a Monetização do Gás Natural Associado Remoto Offshore no Brasil*, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Planejamento Energético, Rio de Janeiro – RJ – Brasil.
- CALLARI, R., 2007, *Produção de Óleo Diesel Limpo a partir do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para a Instalação de uma Planta GTL (Gas-to-Liquids) no Brasil*. Dissertação de M.Sc., Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo - SP – Brasil.
- CHA, S. I., MO, C. H., KIM, K. T., HONG, S. H., 2005, "Ferromagnetic cobalt Nanodots, Nanorices, Nanowires and Nanoflowers by Polyol Process". *J. Mater. Res.*, vol. 20 (8), pp. 2148-2153.
- CHAKROUNE, N., VIAU, G., RICOLLEAU, C., FIÉVET-VINCENT, F., FIÉVET, F., 2003, "Cobalt-Based Anisotropic Particles Prepared by the Polyol Process". *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 312-318.
- CORDERO, R. L., 2001, *Caracterización de Catalizadores por TPR, TPO y TPS*. Apresentação no 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, CYTED, São Carlos – SP – Brasil.

- CORMA, A., 1997, "Preparation and Catalytic Properties of New Mesoporous Materials". *Topics in Catalysis*, vol. 4, pp. 249-260.
- CORMA, A., KAN, Q., NAVARRO, M. T., PÉREZ-PARIENTE, J., REY, F., 1997, "Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics". *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 2123-2126.
- DAVIS, B. H, 2003, *An Overview of Fischer-Tropsch Synthesis at the U.S. Bureau of Mines*. Prepared for presentation at the AIChE 2003 Spring National Meeting, New Orleans – LA - EUA.
- DASSENOY, F., CASANOVE, M. J., LECANTE, P., VERELST, M., SNOECK, E., MOSSET, A., ELY, T. O., CHAUDRET, B., 2000, "Experimental Evidence of Structural Evolution in Ultrafine Cobalt Particles Stabilized in Different Polymers – From a Polytetrahedral Arrangement to the Hexagonal Structure". *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, nº 18, pp. 8137-8145.
- DÍAZ, J. F., BALKUS Jr., K. J., BEDIQUI, F., KURSHEV, V., KEVAN, L., 1997, "Synthesis and Characterization of Cobalt-Complex Functionalized MCM-41". *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 61-67.
- DRY, M. E., 1990, "The Fischer-Tropsch Process-Commercial Aspects". *Catalysis Today*, vol. 6 (3), pp. 183-206.
- DRY, M. E., 2004, Editorial: "Present and Future Applications of the Fischer-Tropsch Process". *Applied Catalysis A: General*, vol. 276, pp. 1-3.
- FRYDMAN, A., CASTNER, D. G., CAMPBELL, C. T. e SCHMAL, M., 1999, "Carbon Monoxide Hydrogenation on Co-Rh/Nb₂O₅ Catalysts". *Journal of Catalysis*, vol. 188, pp. 1-13.
- GASPARI, A., 2008, "Saída liquefeita", Retrospectiva Rio Oil & Gas 2008, *Brasil Energia*, nº 335.

- GIRARDON, J. –S., QUINET, E., GRIBOVAL-CONSTANT, A., CHERNAVSKII, P. A., GENGEMBRE, L., KHODAKOV, A. Y., 2007, "Cobalt Dispersion, Reducibility, and Surface Sites in Promoted Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts". *Journal of Catalysis*, vol, 248, pp. 143-157.
- GLAVEE, G. N., KLABUNDE, K. J., SORENSEN, C. M., HADJIPANAYIS, G. C., 1993a, "Sodium Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Nonaqueous Media. Formation of Ultrafine Particles (Nanoscale) of Cobalt Metal". *Inorg. Chem.*, vol. 32, pp. 474-477.
- GLAVEE, G. N., KLABUNDE, K. J., SORENSEN, C. M., HADJIPANAYIS, G. C., 1993b, "Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles". *Langmuir*, vol. 8, pp. 771-773.
- GREGG, S. J. e SING, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, Londres - Inglaterra.
- GROSSHANS-VIÈLES, S., TIHAY-SCHWEYER, F., RABU, P., PAILLAUD, J. L., BAUNSTEIN, P., LEBEAU, B., ESTOURNÈSM C., GUILLE, J. L., RUEFF, J. M., 2007, "Direct Synthesis of Mesoporous Silica Containing Cobalt: A New Strategy Using a Cobalt Soap as a Co-Template". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, pp. 17-27.
- HASKOURI, J. E., CABRERA, S., GÓMEZ-GARCIA, C. J., GUILLEM, C., LATORRE, J., BELTRÁN, A., BELTRÁN, D., MARCOS, M. D., AMORÓS, P., 2004, "High Cobalt Content Mesoporous Silicas". *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 2805-2813.
- HOLMES, S. M., ZHOLOBENKO, V. L., THURSFIELD, A., PLAISTED, R. J., CUNDY, C. S., DWYER, J., 1998, "In situ FTIR Study of the Formation of MCM-41". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 94(14), pp. 2025-2032.
- IGLESIA, E., 1997, "Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts". *Applied Catalysis A: General*, vol. 161, pp. 59-78.

- IGLESIA, E., SOLED, S.L., FIATO, R. A., et al., 1993, "Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts". *Journal of Catalysis*, vol. 143, pp. 345-368.
- JAGER, B., ESPINOZA, R., 1995, "Advances in Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis". *Catalysis Today*, vol. 23, pp. 17-28.
- JANG, H. D., HWANG, D. W., KIM, D. P., KIM, H. C., LEE, B., Y., JEONG, I. B., 2003, "Preparation of Cobalt Nanoparticles in the Gas Phase (I): Kinetics of Cobalt Dichloride Reduction". *J. Ind. Eng. Chem.*, vol 9, n° 4, pp. 407-411.
- JOHNS, M., LANDON, P., ALDERSON, T., HUTCHINGS, G. J., 2001, "Decreased Methane Formation from the Hydrogenation of Carbon Monoxide using Zeolite/Cobalt-Manganese Oxide Composite Catalysts". *Chem. Commun.*, pp. 2454-2455.
- KATSOULIDIS, A. P., PETRAKIS, D. E., ARMATAS, G. S., TRIKALITIS, P. N., POMONIS, P. J., 2006, "Ordered Mesoporous CoOx/MCM-41 Materials Exhibiting Long-Range Self-Organized Nanostructured Morphology". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, pp. 71-80.
- KHODAKOV, A. Y., BECHARA, R., GRIBOVAL-CONSTANT, A., 2003, "Fischer-Tropsch Synthesis over Silica Supported Cobalt Catalysts: Mesoporous Structure versus Cobalt Surface Density". *Applied Catalysis A: General*, vol. 254, pp. 273-288.
- KHODAKOV, A. Y., GRIBOVAL-CONSTANT, A., BECHARA, R., ZHOLOBENKO, V. L., 2002, "Pore Effects in Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas". *Journal of Catalysis*, vol. 206, pp. 230-241.
- KITAKAMI, O., SATO, H., SHIMADA, Y., SATO, F., TANAKA, M., 1997, "Size Effect on the Crystal Phase of Cobalt Fine Particles". *Physical Review B*, vol. 56, n° 21, pp. 13849-13854.

- KOH, C. A., NOONEY, R., TAHIR, S., 1997, "Characterisation and Catalytic Properties of MCM-41 and Pd-MCM-41 Materials". *Catalysis Letters*, v. 47, pp. 199-203.
- KÓNYA, Z., PUNTES, V. F., KIRICSI, I., ZHU, J., ALIVISATOS, P., SOMORJAI, G. A., 2002, "Novel Two-Step Synthesis of Controlled Size and Shape Platinum Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Silica". *Catalysis Letters*, vol. 81, n° 3-4, pp. 137-140.
- KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULLI, J. C., BECK, J. S., 1992, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism". *Nature*, vol. 359, pp. 710-712.
- KUNG, H. H. e KUNG, M. C., 2003, "Heterogeneous Catalysis: What Lies Ahead in Nanotechnology". *Applied Catalysis A: General*, vol. 246, pp. 193-196.
- LEITE, E. R., 2004, "Nanocrystals Assembled from the Bottom Up". *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, p. 537-554.
- LI, H., WANG, S., LING, F., LI, J., 2006, "Studies on MCM-48 Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 244, pp. 33-40.
- LI, J., TANG, S., LU, L., ZENG, H. C., 2007, "Preparation of Nanocomposites of Metals, Metals Oxides, and Carbon Nanotubes via Self-Assembly". *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 9401-9409.
- LIM, S., CIUPARU, D., PAK, C., DOBEK, F., CHEN, Y., HARDING, D., PFEFFERLE, L., HALLER, G., 2003, "Synthesis and Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 for production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)". *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 11048-11056.
- LIRA, E., LÓPEZ, C. M., OROPEZA, F., BARTOLINI, M., ALVAREZ, J., GOLDWASSER, M., LINARES, F. L., LAMONIER, J-F., ZURITA, M. J. P.,

- 2008, "HMS Mesoporous Silica as Cobalt Support for the Fischer-Tropsch Synthesis: Pretreatment, Cobalt Loading and Particle Size Effects". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, pp. 146-153.
- LISIECKI, I., 2005, "Size, Shape, and Structural Control of Metallic Nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, vol. 109 (25), pp. 12231-12244.
- LISIECKI, I. e PILENI, M. P., 2003, "Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles". *Langmuir*, vol. 19, pp. 9486-9489.
- LOU, Z., WANG, R., SUN, H., CHEN, Y., YANG, Y., 2008, "Direct Synthesis of Highly Ordered Co-SBA-15 Mesoporous Materials by the pH-Adjusting Approach". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, pp. 347-354.
- MAKSHINA, E. V., SIROTIN, S. V., VAN DER BERG, M. W. E., KLEMENTIEV, K. V., YUSHCHENKO, V. V., MAZO, G. N., GRÜNERT, W., ROMANOVSKY, B. V., 2006, "Characterization and Catalytic Properties of Nanosized Cobaltate Particles Prepared by *in situ* Synthesis Inside Mesoporous Molecular Sieves". *Applied Catalysis A: General*, vol. 312, pp. 59-66.
- MARTINELLI, A.L.S., 2005, *Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito Fixo utilizando catalisadores de Cobalto*. Qualificação de D.Sc., Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR - Brasil.
- MARTÍNEZ, A., LÓPEZ, C., MÁRQUES, F., DÍAS, I., 2003, "Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons over Mesoporous Co/SBA-15 Catalysts: the Influence of Metal Loading, Cobalt Precursor, and Promoters". *Journal of Catalysis*, vol. 220, pp. 486-499.
- MARTINEZ, A. e PRIETO, G., 2007a, "Breaking the Dispersion-Reducibility Dependence in Oxide-Supported Cobalt Nanoparticles". *Journal of Catalysis*, vol. 245, pp. 470-476.

- MARTINEZ, A. e PRIETO, G., 2007b, "The Key Role of the Support Surface Tuning During the Preparation of Catalysts from Reverse Micellar – Synthesized Metal Nanoparticles". *Catalysis Communications*, vol. 8, pp. 1479-1486.
- MARTINEZ, A. e PRIETO, G., 2009, "The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas". *Top. Catal.*, vol. 52, pp. 75-90.
- MASTALIR, A., RÁC, B., KIRÁLY, Z., MOLNÁR, A., 2007, "In situ generation of Pd Nanoparticles in MCM-41 and Catalytic Applications in Liquid-Phase Alkyne Hydrogenations". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 264, pp. 170-178.
- MASTALIR, A., RÁC, B., KIRÁLY, Z., TASI, G., MOLNÁR, A., 2008, "Preparation of Monodispersed Pt Nanoparticles in MCM-41, Catalytic Applications". *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 762-768.
- MATSUMOTO, A., CHEN, H., TSUTSUMI, K., GRÜN, M., UNGER, K., 1999, "Novel Route in the Synthesis of MCM-41 Containing Framework Aluminum and its Characterization". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 32, pp. 55-62.
- MENDES, F.M.T., 2000, *Hidrogenação do CO em Catalisadores Cobalto/Nióbia/Alumina*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- MOKAYA, R., ZHOU, W., JONES, W., 1999, "A Method for the Synthesis of High Quality Large Crystal MCM-41". *Chem. Commun*, pp. 51-52.
- MURRAY, C. B., SUN, S., GASCHLER, W., DOYLE, H., BETLEY, T.A., KAGAN, C. R., 2001a, "Colloidal Synthesis of Nanocrystals and Nanocrystal Superlattices". *IBM J. Res. & Dev.*, vol. 45, nº 1, pp. 47-56.

- MURRAY, C. B., SUN, S., DOYLE, H., BETLEY, T.A., 2001b, "Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices". *MRS Bulletin*, pp. 985-991.
- NEWVILLE, M., 2004, *Fundamentals of XAFS*, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago – IL – EUA.
- NIEDERER, J. P. M., ARNOLD, A. B. J., HÖLDERICH, W. F., SPLIETHOF, B., TESCHE, B., REETZ, M., BÖNNEMANN, H., 2002, "Noble Metal nanoparticles Incorporated in Mesoporous Hosts". *Topics in Catalysis*, vol. 18, n° 3-4, pp. 265-269.
- NIJS, H. H. e JACOBS, P. A., 1980, "Metal Particle Size Distributions and Fischer-Tropsch Selectivity. An Extended Schulz-Flory Model". *Journal of Catalysis*, vol. 65, pp. 328-334.
- OKAMOTO, Y., NAGATA, K., ADACHI, T., IMANAKA, T., INAMURA, K., TAKYU, T., 1991, "Preparation and Characterization of Highly Dispersed Cobalt Oxide and Sulfide Catalysts Supported on SiO₂". *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 310-319.
- OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZANCHET, D., ZARBIN, A. J. G., 2005, "Influence of Synthetic Parameters on the Size, Structure, and Stability of Dodecanethiol-Stabilized Silver Nanoparticles". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 292, pp. 429-435.
- OTUBO, L., 2005, *Técnicas de Caracterização de Nanopartículas Metálicas Funcionalizadas*, Monografia, Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química – UNICAMP, disponível no site <http://lges.iqm.unicamp.br>.
- ØYE, G., SJÖBLOM, J., STÖCKER, M., 1999, "Synthesis and Characterization of Siliceous and Aluminum-Containing Mesoporous Materials from Different

- Surfactant Solutions". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, pp. 171-180.
- PANPRANOT, J, GOODWIN JR., J.G., SAYARI, A., 2002, "Synthesis and Characteristics of MCM-41 Supported CoRu Catalysts". *Catal Today*, vol. 77, pp. 269-284.
- PANPRANOT, J, KAEWKUN, S., PRASERTHDAM, P., GOODWIN JR., J.G., 2003, "Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion of Cobalt on MCM-41". *Catalysis Letters*, vol. 91, nº 1-2, pp. 95-102.
- PEREGO, C., BORTOLO, R., ZENNARO, R., 2009, "Gas to Liquids Technologies for Natural Gas Reserves Valorization: The Eni Experience". *Catalysis Today*, vol. 142, pp. 9-16.
- PÉREZ-ZURITA, M. J., ALVAREZ, J., BARTOLINI, M., RODRIGUEZ, H., LÓPEZ, C. M., CUBEIRO, M. L., GOLDWASSER, M. R., 2005, *Uso de Co/Soportes Mesoporos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel*, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, Foz do Iguaçu - PR – Brasil, vol. 3, pp. 1914-1919.
- PRIETO, G., MARTÍNEZ, A., CONCEPCIÓN, P., MORENO-TOST, R., 2009, "Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Synthesis: Structural and *in situ* Spectroscopic Characterisation on Reverse Micelle-Synthesised Co/ITQ-2 Model Catalysts". *Journal of Catalysis*, vol. 266, pp. 129-144.
- PUNTES, V. F. e KRISHNAN, K.M., 2001, "Synthesis, Structural Order and Magnetic Behavior of Self-Assembled ϵ -Co Nanocrystal Arrays". *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 37, nº 4, pp. 2210-2212.
- PUNTES, V. F., KRISHNAN, K. M. e ALIVISATOS, P., 2001, "Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Behavior of a Two-Dimensional Superlattice of Single-Crystal Epsilon-Co Nanoparticles". *Applied Physics Letters*, vol.78, nº 15, pp.2187-2189.

- PUNTES, V. F., ZANCHET, D., ERDONMEZ, C. K., ALIVISATOS, A. P., 2002, "Synthesis of hcp-Co nanodisks". *Journal of the American Chemical Society*, vol.124, nº 43, pp.12874-12880.
- PUSKAS, I., FLEISCH, T. H., FULL, P. R., MARSHALL, C. L., MEYERS, B. L., 2006, "Novel Aspects of the Physical Chemistry of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalyst Preparations: The Chemistry of Cobalt Silicate Formation during Catalyst Preparation or Hydrogenation". *Applied Catalysis A: General*, vol. 311, pp. 146-154.
- QUINA, F. H., 2004, "Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos", *Química Nova*, vol. 27, nº 6, pp. 1028-1029.
- REINHARDT, A. M. O., 1985, *Síntese de Fischer-Tropsch com Catalisador de Ferro Fundido*, Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis – SC - Brasil.
- RIBEIRO, R. U., 2007, *Nanopartículas de Co Suportadas em SiO₂: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas para a Reforma a Vapor do Etanol*. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP – Brasil.
- RIBEIRO, E. S., FRANCISCO, M. S. P., GUSHIKEN, Y., GONÇALVES, J. E., 2003, *Princípios Básicos de XAS e XPS*, texto elaborado para o site www.chemkeys.com, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP – Brasil.
- RODRIGUES, R. C., BOMTEMPO, J. V., 2005, *Comparação Técnico-Econômica das Alternativas Tecnológicas para Processos GTL*. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador-BA-Brasil.
- RODRIGUES, E. L., BUENO, J. M. C., 2002, "Co/SiO₂ Catalysts for Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde II: Influence of the Co surface Structure on Selectivity". *Applied Catalysis A: General*, vol. 232, pp. 147-158.

- ROTSTEIN, H. G. e TANNENBAUM, R., 2002, "Cluster Coagulation and Growth by Surface Interactions with Polymers". *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp; 146-151.
- SAIB, A. M., BORGNA, A., LOOSDRECHT, J. V., BERGE, P. J. V., NIEMANTSVERDIET, J.W., 2006, "XANES Study of the Susceptibility of Nano-Sized Cobalt Crystallites to Oxidation During Realistic Fischer-Tropsch Synthesis". *Applied Catalysis A: General*, vol. 312, pp. 12-19.
- SCHEEREN, C.W., 2006, *Líquidos Iônicos Aplicados na Síntese e estabilização de Nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0), Caracterização e Estudos em Reações de Hidrogenação Catalítica*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre – RS – Brasil.
- SCHULZ, H., 1999, "Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis". *Applied Catalysis A: General*, vol. 186, pp. 3-12.
- SCOTT, V., 2008, "Uma nova 'caixa de ferramentas'", Retrospectiva Rio Oil & Gas 2008, *Brasil Energia*, nº 335.
- SILVA, M. G., 1999, "The Colour Change of Aluminosilicate Gel-derived Glasses Doped with CoO". *Materials Research Bulletin*, vol. 34, nº 12/13, pp. 2061-2068.
- SILVA, R.R.C.M., SCHMAL, M., FRETY, R. e DALMON, J.A., 1993, "Effect of Preparation Method on 5%Co/Nb₂O₅ in Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)". *Catalysis. Today*, vol. 16, pp. 361-370.
- Site do LabCat (Universidade Federal de São Carlos – SP) – seção de Caracterização de Catalisadores (http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_6.htm), acessado em junho de 2008.
- Site do Gás Natural (GasNet) (<http://www.gasnet.com.br>), acessado em junho de 2008.

- SOLED, S. L., IGLESIA, E., FIATO, R. A., BAUMGARTNER, J. E., VROMAN, H., MISEO, S., 2003, "Control of Metal Dispersion and Structure by Changes in the Solid-State Chemistry of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst". *Topics in Catalysis*, vol. 26, nº 1-4, pp. 101-109.
- SOMORJAI, J. A. e BORODKO, Y. G., 2001, "Research in Nanosciences – Great Opportunity for Catalysis Science". *Catalysis Letters*, vol 76, nº 1-2, pp. 1-5.
- SOUSA-AGUIAR, E. F., 2005, *Nanocatálise aplicada à Indústria: Uma análise de Potencialidades*. Aula ministrada durante a I Escola Brasileira de Nanocatalisadores (EBNAN), disponível em CD-Rom, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- SU, Y. K. , SHEN, C. M., YANG, T. Z., YANG, H. T., GAO, H. J., LI, H. L., 2005, "The dependence of Co Nanoparticle Sizes on the Ratio of Surfactants and the Influence os Different cristal Sizes on Magnetic Properties". *Applied Physics A*, vol. 81, pp. 569-572.
- SUN, S. e MURRAY, C. B., 1999, "Synthesis of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and their Assembly into Magnetic Superlattices (invited)". *Journal of Applied Physics*, vol. 85, nº 8, pp. 4325-4330.
- STOWELL, C. A. e KORGEL, B. A., 2005, "Iridium Nanocrystal Synthesis and Surface Coating-Dependent Catalytic Activity". *Nano Letters*, vol. 5, nº 7, pp. 1203-1207.
- SZEGEDI, A., KÓNYA, Z., MÉHN, D., SOLYMAR, E., PÁL-BORBÉLY, G., HORVÁTH, Z. E., BIRÓ, A. P., KIRICSI, I., 2004, "Spherical Mesoporous MCM-41 Materials Containing Transition Metals: Synthesis and Characterization". *Applied Catalysis A: General*, vol. 272, pp. 257-266.
- SZEGEDI, A., POPOVA, M., MAVRODINOVA, V., MINCHEV, C., 2008, "Cobalt-Containing Mesoporous Silicas – Preparation, Characterization and Catalytic

- Activity in Toluene Hydrogenation". *Applied Catalysis A: General*, vol. 338, pp. 44-51.
- SZEGEDI, A., POPOVA, M., MINCHEV, C., 2009, "Catalytic Activity of Co/MCM-41 and Co-SBA-15 Materials in Toluene Oxidation". *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 6710-6716.
- TANG, Q., WANG, Y., ZHANG, Q., WAN, H., 2003, "Preparation of Metallic Cobalt inside NaY Zeolite with High Catalytic Activity in Fischer-Tropsch Synthesis". *Catal. Commun.*, vol. 4, pp. 253-258.
- TANG, Q., ZHANG, Q., WANG, P., WANG, Y., 2004, "Characterizations of Cobalt Oxide Nanoparticles within Faujasite Zeolites and the Formation of Metallic Cobalt". *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 1967-1976.
- TOMA, H. E., 2004, *O Mundo Nanométrico: a Dimensão do Novo Século*. Oficina de Textos, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP – Brasil.
- VANDESCATEELE, C., BLOCK, C. B., 1993, *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, Chichester, England.
- VAN DIJK, H. A. J., 2001, *The Fischer-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study Using Transient Isotopic Tracing*, Tese de D.Sc., Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven - Holanda.
- VOEGTLIN, A. C., MATIJASIC, A., PATARIN, J., SAUERLAND, C., GRILLET, Y., HUVE, L., 1997, "Room-Temperature Synthesis of Silicate Mesoporous MCM-41-Type Materials: Influence of the Synthesis pH on the Porosity of the Materials Obtained". *Microporous Materials*, vol. 10, pp. 137-147.
- VRÅLSTAD, T., ØYE, G., STÖCKER, M., SJÖBLOM, J., 2007, "Synthesis of Comparable Co-MCM-48 and Co-MCM-41 Materials using High Cobalt Contents". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 104, pp. 10-17.

- WANG, C., FANG, J., HE, J., O'CONNOR, J., 2003, "Synthesis of One-Dimensional Magnetic Co Nanoparticles in a Novel Solution System, Letter to the Editor". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, pp. 411-413.
- WANG, Y., WU, H., ZHANG, Q., TANG, Q., 2005a, "Cobalt Nanoparticles Prepared in Faujasite Zeolites by Borohydride Reduction". *Microp and Mesop Materials*, vol. 86, pp. 38-49.
- WANG, W-J., LIN, H-Y., CHEN, Y-W., 2005b, "Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts". *Journal of Porous Materials*, vol. 12, pp. 5-12.
- WILCOXON, J. P., ABRAMS, B. L., 2006, "Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters". *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, pp. 1162-1194.
- WU, N., FU, L., SU, M., ASLAM, M., WONG, K. C., DRAVID, V. P., 2004, "Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles". *Nano Letters*, vol. 4, nº 2, pp. 383-386.
- YANG, H. T., SHEN, C. M., WANG, Y. G., YANG, T. Z., GAO, H. J., 2004, "Stable Cobalt Nanoparticles Passivated with Oleic Acid and Triphenylphosphine". *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 70-74.
- YIN, D., LI, W., YANG, W., XIANG, H., SUN, Y., ZHONG, B., PENG, S., 2001, "Mesoporous HMS Molecular Sieves Supported Cobalt Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 47, pp. 15-24.
- YUNES, S., 2001, *El Uso de la Técnica de Fisisorción en la Caracterización de Sólidos*. Apresentação no 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, CYTED, São Carlos – SP – Brasil.
- ZHAO, X. S., LU, G. Q. M., MILLAR, G., 1996, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41". *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 2075-2090.

- ZHAO, X. S., LU, G. Q., WHITTAKER, A. K., MILLAR, G. J., ZHU, H. Y., 1997, "Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA". *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 6525-6531.
- ZHAO, Y-W., ZHENG, R. K., ZHANG, X. X., XIAO, J. Q., 2003, "A Simple Method to Prepare Uniform Co Nanoparticles". *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 39, nº 5, pp. 2764-2766.
- ZAMALLOA, G. A. C., 2004, *Avaliação de Alternativas Tecnológicas (GNL e GTL) para a Viabilização de Jazidas de Gás Natural Remotas em Países em Desenvolvimento*. Tese de D. Sc., Programa de Interunidades de Pós-Graduação em Energia, USP – São Paulo-SP-Brasil.
- ZAMITH, R., SANTOS, E. M., 2003, *O desenvolvimento das Atividades "Onshore" no Brasil – Introdução a uma Abordagem Contratualista*, Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D – Petróleo e Gás, Rio de Janeiro – RJ – Brasil.
- ZANCHET, D., 2000, *Nanopartículas de Ouro Passivadas com Tióis: Caracterização Estrutural e Formação de Supercristais Auto-Organizados*. Tese de D.Sc., Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, Campinas – SP – Brasil.
- ZOLA, A. S., 2006, *Preparação e Avaliação de Catalisadores de Cobalto Suportados em Diferentes Zeólitas para a Síntese de Fischer-Tropsch*. Dissertação de M. Sc, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR – Brasil.
- ZOLA, A. S., MARTINELLI, A. L. S., NONIS, R. P., BIDART, A. M. F., FRAGA, A. C., SOUSA-AGUIAR, E.F., ARROYO, P. A., 2008, *Síntese de Fischer-Tropsch sobre Catalisadores de Cobalto em Diferentes Suportes*, Anais do XXI Sicat – Simpósio Ibero Americano de Catálise, Málaga –Benalmádemá – Costa – Espanha, pp. IV-381-390.